

Diplomarbeit

Anwendung der Spinwellentheorie auf hochsymmetrische, magnetische Moleküle

Roman Schnalle
Fachbereich Physik

Juli 2006

Betreut durch: apl. Prof. Dr. Jürgen Schnack

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Finite-size Spinwellentheorie im Heisenberg-Antiferromagneten	5
2.1. Holstein-Primakoff Repräsentation	6
2.2. Lineare Spinwellentheorie	9
2.3. Spezielle Bogoliubov-Transformation	11
3. Spinwellentheorie für hochsymmetrische, magnetische Moleküle	17
3.1. Allgemeine Bogoliubov-Transformation	19
3.2. Diagonalisierung des Hamiltonoperators	21
3.3. Berechnungen für endliche Temperaturen	23
4. Anwendung der Spinwellentheorie	25
4.1. Antiferromagnetische Heisenberg-Spinringe	25
4.1.1. Eigenschaften des Spektrums gerader Heisenberg-Spinringe	26
4.1.2. Spezifische Wärme und innere Energie im antiferromagnetischen Heisenberg-Spinring	30
4.1.3. Zusammenfassung	31
4.2. Der Kuboktaeder	36
4.2.1. Eigenschaften des Energiespektrums für tiefe Temperaturen	37
4.2.2. Spezifische Wärme im Kuboktaeder	38
4.2.3. Zusammenfassung	40
5. Diskussion und Ausblick	43
A. Erwartungswerte bosonischer Operatorenpaare unter Kenntnis der Bogoliubov-Matrix	44
A.1. Bestimmung von $\langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j \rangle$	44
A.2. Bestimmung von $\langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j^+ \rangle$	45
A.3. Bestimmung von $\langle \widehat{a}_i \widehat{a}_j \rangle$	46
A.4. Bestimmung der Erwartungswerte für $T \neq 0$	46
B. Numerische Diagonalisierung eines quadratischen, bosonischen Hamiltonoperators	48
Literatur	51

1. Einleitung

In den vergangenen Jahren konnten mit Hilfe der synthetisierenden Chemie Moleküle erzeugt werden, die aufgrund ihrer Struktur und ihrer magnetischen Eigenschaften in der Physik große Beachtung fanden (Sessoli u. a. 1993; Gatteschi u. a. 1994). Obwohl jedes dieser Moleküle eine Vielzahl von Atomen enthält, verdankt es seine magnetischen Eigenschaften paramagnetischen Ionen, deren ungepaarte Elektronen untereinander wechselwirken. Es existieren sowohl Moleküle¹, in denen nur wenige solcher paramagnetischer Ionen vorliegen, als auch riesige Moleküle, in denen mehrere Dutzend Ionen in komplexen, aber geometrisch leicht zu fassenden Strukturen positioniert sind. Ein Beispiel für ein komplexes System, das in der physikalischen Gemeinschaft viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, ist das Keplerat $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$, in dem 30 Eisenionen die Ecken eines Ikosidodekaeders besetzen (Müller u. a. 1999).

Da intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigbar sind, können magnetische Moleküle in einem Heisenberg-Modell beschrieben werden, das lediglich intramolekulare Spin-Spin-Wechselwirkungen betrachtet. Oftmals koppeln die Spins des Systems antiferromagnetisch, so dass ein antiferromagnetischer Heisenberg-Operator zu Grunde gelegt werden kann.

Die sowohl theoretisch- als auch experimentalphysikalische Betrachtung magnetischer Moleküle begründet sich vornehmlich aus der Hoffnung heraus, mit ihnen Quantencomputer realisieren zu können. Aber auch als Datenspeicher mit enorm hoher Speicherdichte sind magnetische Moleküle im Gespräch. Darüberhinaus bieten sie der theoretischen Physik die einmalige Möglichkeit, den Übergang zwischen reinen Quantensystemen und Systemen, die durch die klassische Physik beschrieben werden können, zu betrachten (Gatteschi 1994; Leuenberger u. Loss 2001). Einerseits ist es möglich, thermodynamische Eigenschaften von Systemen mit bestimmter geometrischer Struktur zu untersuchen, in denen die Anzahl wechselwirkender Spins variiert,² andererseits können verschiedene Systeme unter Variation der Spinquantenzahlen der beteiligten Spins untersucht werden.³

Zur Untersuchung magnetischer Moleküle stehen verschiedene Techniken zur Auswahl. Der grundlegende Ansatz ist zweifelsohne die analytische Behandlung der Moleküle ohne weitere Näherungen, die in das Modell eingebracht werden. Dieser Ansatz stößt jedoch schnell an seine Grenzen, da lediglich einige kleine Systeme aufgrund ihrer Strukturen bzw. Symmetrien rein analytische Betrachtungen zulassen (Kouzoudis 1997, 1998; Bärwinkel u. a. 2000b).

Demgegenüber steht die exakte numerische Diagonalisierung des Heisenberg-Hamiltonoperators, der die magnetischen Moleküle beschreibt. Auch hier fließen keine Näherungen in das Modell ein. Da die Berechnungen rein numerischer Natur sind, ergeben sich jedoch numerische Ungenauigkeiten, die von den gewählten Methoden zur Diagonalisierung des Hamiltonoperators abhängen. Die Anwendbarkeit der exakten numerischen Diagonalisierung steht in direktem Zusammenhang zu der Größe des zu betrachtenden Hilbert-Raumes des Systems. Die Größe des Hilbert-Raumes wächst exponentiell mit

¹sogenannte magnetische Moleküle

²ein- oder zweidimensionale Systeme wie Ketten oder Gitter mit N Spins

³Im Falle der experimentellen Realisierung können in einigen Systemen z.B. Eisen- durch Chromionen ersetzt werden.

der Größe des Systems und der Spinquantenzahl der beteiligten Spins. Für einige magnetische Moleküle, wie z.B. das oben bereits erwähnte $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$, ist die Berechnung des vollständigen Energiespektrums mittels exakter numerischer Diagonalisierung unter den zur Zeit vorhandenen technischen Voraussetzungen nicht realisierbar.

An dieser Stelle setzen vereinfachende Modelle zur Beschreibung magnetischer Moleküle an, die entweder analytisch oder numerisch behandelt werden können. Es ist möglich, magnetische Moleküle im Ising-Modell zu beschreiben oder aber Modelle wie das Rotationsband-Modell (Schnack u. Luban 2001; Schnack u. a. 2001) auf verschiedene magnetische Moleküle anzuwenden. Eine weitere Näherung an die exakte Betrachtung des Heisenberg-Modells, die in dieser Arbeit ausgeführt werden soll, ist die Untersuchung magnetischer Moleküle mit Hilfe der Spinwellentheorie.

Innerhalb dieser Arbeit sollen die Möglichkeiten zur Beschreibung der Eigenschaften hochsymmetrischer, magnetischer Moleküle betrachtet werden, die ein spinwellentheoretischer Ansatz liefert. Dabei vereinfacht die Beschränkung auf hochsymmetrische Probleme die Betrachtungen bzw. Berechnungen ohne die Allgemeingültigkeit der Theorie zu beeinflussen. Es geht in erster Linie darum, über einen Vergleich mit den Ergebnissen exakter numerischer Diagonalisierung die Anwendbarkeit der Spinwellentheorie zu überprüfen. Dazu werden abhängig von der Anzahl und der Spinquantenzahl der beteiligten Spins Spinsysteme wie Spinring und Kuboktaeder untersucht. Da das Energiespektrum dieser Systeme für kleine Spinquantenzahlen durch exakte numerische Diagonalisierung in vollem Umfang zugänglich ist, kann der gewünschte Vergleich mit Ergebnissen aus der Spinwellentheorie erfolgen. Im Vordergrund der anschließenden Ausführungen steht die Entwicklung und Darlegung der sogenannten finite-size Spinwellentheorie, der Spinwellentheorie der Systeme endlich vieler Spins. Diese Arbeit handelt also nicht von der ausschöpfenden Untersuchung eines speziellen Systems/Moleküls, sondern vielmehr von der durch einige Ergebnisse gestützten Darlegung eines spinwellentheoretischen Ansatzes zur Beschreibung magnetischer Moleküle.

2. Finite-size Spinwellentheorie im Heisenberg-Antiferromagneten

Die Spinwellentheorie stellte ursprünglich eine Theorie für Ferromagneten dar (Holstein u. Primakoff 1940). Erst Anderson (Anderson 1952) und schließlich Kubo (Kubo 1952) und Oguchi (Oguchi 1960) erweiterten die Theorie auf den antiferromagnetischen Fall. Gedacht als Theorie für Systeme großer Spins s wird die Spinwellentheorie als eine Entwicklung in den Ordnungen von $1/s$ beschrieben. Die Spinwellentheorie kann darüberhinaus auch als Resultat eines störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung in den Ordnungen von $1/(sz)$ angesehen werden (Manousakis 1991), wobei z die Koordinationszahl des Systems ist.

Ausgangspunkt der hier vorgestellten finite-size Spinwellentheorie ist ein Hamiltonoperator vom Heisenberg-Typ⁴

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N J_{ij} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j. \quad (1)$$

Dabei ist J eine symmetrische Matrix, die die Austauschparameter der wechselwirkenden Spins enthält. Im ferromagnetischen Fall gilt $J_{ij} > 0$, in dem hier betrachteten antiferromagnetischen Fall $J_{ij} < 0$. Die Operatoren $\hat{\mathbf{s}}_i$ sind die Vektoroperatoren der Einzelspins. Die Summation läuft über alle i, j mit $i, j = 1, \dots, N$. Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor der Summe sichert ab, dass jede Bindung lediglich einmal zur Energie des Systems beiträgt.

Als allgemeines Modell zur Vorstellung der Spinwellentheorie soll an dieser Stelle ein isotropes, d -dimensionales kubisches Spingitter mit $N = L^d$ Spins und Nächster-Nachbar-Wechselwirkung dienen.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Theorie bezieht sich in weiten Teilen auf die Arbeiten von Takahashi (Takahashi 1989) sowie Hirsch und Tang (Hirsch u. Tang 1989), die zeitgleich die konventionelle Spinwellentheorie für unendlich ausgedehnte Systeme auf endliche Systeme übertragen haben und deren Ergebnisse im Falle $T = 0$ zunächst reproduziert werden sollen. Auf diese Weise findet sich ein Einstieg in die Spinwellentheorie, aus dem im nachfolgenden Kapitel die Anwendung der Spinwellentheorie für Moleküle hervorgehen wird.

Gleichung (1) vereinfacht sich unter den oben aufgeführten Annahmen mit

$$J_{ij} = \begin{cases} J & \text{für } i, j \text{ nächste Nachbarn} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

zu

$$\hat{H} = \frac{1}{2} |J| \sum_{\langle i|j \rangle} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j. \quad (2)$$

Der Ausdruck $\sum_{\langle i|j \rangle}$ repräsentiert die Tatsache, dass lediglich über die Paare i, j summiert wird, für die die Spins i und j nächste Nachbarn sind.

Da dieser vereinfachte Hamiltonoperator ausschließlich Skalarprodukte zwischen Einzelspins enthält, ist er im Spin-Raum rotationsinvariant. Er kommutiert also mit den

⁴Hier und im Folgenden wird $\hbar = 1$ gesetzt.

Gesamtspinoperatoren $\widehat{\mathbf{S}}^2$ und \widehat{S}^z . Demnach kann eine Basis $|\{S, M\}\rangle$ des Hilbertraumes, in dem der Hamiltonoperator lebt, durch die Eigenwerte S bzw. M der Operatoren $\widehat{\mathbf{S}}^2$ bzw. \widehat{S}^z gekennzeichnet werden.

2.1. Holstein-Primakoff Repräsentation

Die Produktzustände⁵ $|\{m_i\}\rangle = \prod_i |m_i\rangle$ der Einzelspinoperatoren \widehat{s}_i^z spannen den gesamten Hilbertraum auf, in dem (2) operiert. Durch Einführen des Operators

$$\widehat{n}_i \equiv s - \widehat{s}_i^z, \quad (3)$$

lässt sich im Arbeitsmodell eine äquivalente Produktbasis

$$|\{n_i\}\rangle = \prod_i |n_i\rangle \quad (4)$$

mit $i = 1, \dots, N$ finden, in der die Zustände durch die Eigenwerte $n_i = 0, 1, \dots, 2s$ der Operatoren \widehat{n}_i beschrieben werden. Diese Eigenwerte geben anschaulich die Anzahl der magnetischen Spinanregungen aus dem klassischen Grundzustand an. Dabei ist zu beachten, dass die Definition dieser Operatoren vom ferngeordneten, klassischen Grundzustand⁶ im Arbeitsmodell ausgeht, demnach eine Näherung für $T = 0$ bzw. kleine Temperaturen T darstellt. Fernordnung besteht innerhalb der Spinwellentheorie genau dann, wenn die lokale, entlang der Quantisierungsachse orientierte Spinkomponente einen endlichen Wert annimmt, also ungleich Null ist.

Zur Herleitung der Transformation von Holstein und Primakoff (Holstein u. Primakoff 1940) ist es nötig, die Wirkung der Einzelspin-Leiteroperatoren $\widehat{s}^+ = \widehat{s}^x + i\widehat{s}^y$ und $\widehat{s}^- = \widehat{s}^x - i\widehat{s}^y$ auf einen Einteilchenzustand der Produktbasis (4) zu betrachten.

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \widehat{s}^+ |n\rangle &= \sqrt{(s-m)(s+m+1)} |n-1\rangle \\ &= \sqrt{n(2s+m+1-s)} |n-1\rangle \\ &= \sqrt{n(2s-n+1)} |n-1\rangle \\ &= (2s)^{\frac{1}{2}} (1 - (n-1)/2s)^{\frac{1}{2}} n^{\frac{1}{2}} |n-1\rangle, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \widehat{s}^- |n\rangle &= \sqrt{(s+m)(s-m+1)} |n+1\rangle \\ &= \sqrt{(2s+m-s)(n+1)} |n+1\rangle \\ &= \sqrt{(2s-n)(n+1)} |n+1\rangle \\ &= (2s)^{\frac{1}{2}} (n+1)^{\frac{1}{2}} (1 - n/2s)^{\frac{1}{2}} |n+1\rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Durch den Übergang zu bosonischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren lassen sich die Einzelspin-Leiteroperatoren umschreiben. Die bosonischen Erzeuger bzw. Ver-

⁵ auch: Ising-Zustände

⁶ dem Néel-Zustand

nichter operieren in einem unendlich dimensionalen Raum und werden definiert über

$$\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad (7)$$

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad (8)$$

Aus dem Vergleich der Wirkungsweisen der Operatoren aus den Gleichungen (5) und (6) mit denen in (7) und (8) ergibt sich

$$\hat{s}^+ = \sqrt{2s} \left(1 - \frac{\hat{a}^+\hat{a}}{2s}\right)^{\frac{1}{2}} \hat{a}, \quad (9)$$

$$\hat{s}^- = \sqrt{2s} \hat{a}^+ \left(1 - \frac{\hat{a}^+\hat{a}}{2s}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (10)$$

$$\hat{n} = \hat{a}^+\hat{a}. \quad (11)$$

Für die bosonischen Erzeuger bzw. Vernichter wird in Vielteilchensystemen die Vertauschungsrelation

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^+] = \delta_{ij}. \quad (12)$$

gefordert, wobei δ_{ij} das bekannte Kronecker-Symbol ist. Die Beschreibung der Wirkungsweise der Leiteroperatoren auf die Zustände $\{|n_i\rangle\}$ mit $i = 1, \dots, N$ mittels der oben definierten bosonischen Erzeuger und Vernichter ist zunächst unproblematisch. Wie bereits erwähnt operieren die bosonischen Erzeuger und Vernichter zwar in einem unendlich dimensionalen Raum, doch können diese Operatoren nach den Definitionen (9) - (11) keine unphysikalischen Zustände mit $n > 2s$ erzeugen, da

$$\hat{s}^-|n = 2s\rangle = 0 \quad (13)$$

gilt. Das betrachtete Problem bleibt also gemäß den bisher getroffenen Aussagen und Bedingungen in dem physikalisch relevanten Hilbertraum H mit $\dim H = (2s + 1)^N$.

Die Wurzel $(1 - \hat{a}^+\hat{a}/2s)^{\frac{1}{2}}$ in (9) und (10) ist äußerst unhandlich für die weitere Entwicklung der Spinwellentheorie. Daher bietet sich eine Reihenentwicklung für kleine $1/s$ an:

$$\left(1 - \frac{\hat{a}^+\hat{a}}{2s}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\hat{a}^+\hat{a}}{2s} - \frac{1}{8} \left(\frac{\hat{a}^+\hat{a}}{2s}\right)^2 - \dots \quad (14)$$

An dieser Stelle ist es wichtig, zu bemerken, dass die Entwicklung des Wurzelausdrucks physikalische Konsequenzen nach sich zieht. Die Vernachlässigung von Termen ab einer bestimmten Ordnung in $1/s$ lässt die Bedingung (13) ungültig werden. Physikalisch sinnvolle Zustände sind nicht mehr von Zuständen mit $n > 2s$ getrennt. Es ist also notwendig sich auf den physikalisch sinnvollen Unterraum zu beschränken. Die Entwicklung in Ordnungen von $1/s$ ist gerade für den Fall $s = 1/2$ nicht ohne Weiteres zu rechtfertigen. Die Tatsache, dass z.B. für das Quadratgitter mit $s = 1/2$ Ergebnisse erzielt werden, die nicht weit von exakten Berechnungen abweichen, rechtfertigt jedoch die sinnvolle Anwendbarkeit der Spinwellentheorie. Dazu muss die Auswahl des Parameters, in dem entwickelt wird, näher betrachtet werden. Sieht man nicht $1/s$ als Entwicklungsparameter an, sondern den Erwartungswert des Operators $\hat{a}^+\hat{a}$ so ist die Entwicklung im Fall

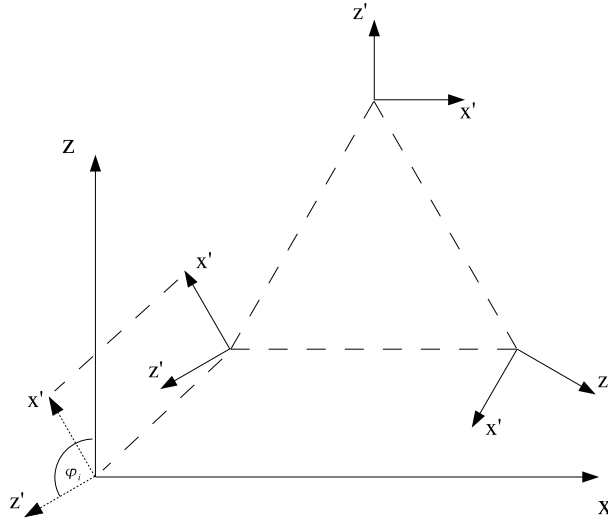


Abbildung 1: Richtung der lokalen Bezugssysteme an drei Spinplätzen in der magnetischen Einheitszelle eines Dreieckgitters mit koplanarem 120° -Grundzustand. Die lokalen Achsen gehen durch Drehung aus dem globalen Bezugssystem x, y, z hervor.

$s = 1/2$ gültig, wenn der Erwartungswert des Teilchenzahloperators klein gegen $2s = 1$ ist.

Wie bereits erwähnt ist die Grundlage der Spinwellentheorie der klassische Grundzustand des Systems. Der Hamiltonoperator (2) soll nun mit Hilfe der oben eingeführten bosonischen Erzeuger und Vernichter ausgedrückt werden. Dabei ist es sinnvoll an dem Ort eines jeden Spins des Systems die Richtung als lokale Quantisierungsachse⁷ auszuzeichnen, in die der Spin im klassischen Grundzustand zeigt. Mathematisch formuliert wird zusätzlich zu dem globalen Bezugssystem x, y, z ⁸ ein vom Ort des Spins abhängiges Bezugssystem x', y', z' eingeführt, das im Falle der in dieser Arbeit betrachteten koplanaren Grundzustände durch Drehung um einen Winkel $\varphi(\vec{R})$ im Ortsraum aus dem globalen Bezugssystem hervorgeht. Abbildung 1 zeigt zur Anschauung die Situation innerhalb der magnetischen Einheitszelle eines Dreieckgitters. An jedem Spinplatz unterscheiden sich die Richtungen der z' -Achsen voneinander. Angenommen wurde ein koplanarer 120° -Zustand als klassischer Grundzustand. Für das Skalarprodukt des Hamiltonoperators (2) folgt

$$\begin{aligned} \widehat{\mathbf{s}}_i \cdot \widehat{\mathbf{s}}_j &= \widehat{\mathbf{s}}'_i \begin{pmatrix} \cos \varphi_i & 0 & \sin \varphi_i \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi_i & 0 & \cos \varphi_i \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \varphi_i & 0 & -\sin \varphi_i \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi_i & 0 & \cos \varphi_i \end{pmatrix} \widehat{\mathbf{s}}'_j \\ &= \begin{pmatrix} \widehat{s}_i^{x'} & \widehat{s}_i^{y'} & \widehat{s}_i^{z'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi_{ij} & 0 & \sin \varphi_{ij} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \varphi_{ij} & 0 & \cos \varphi_{ij} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widehat{s}_j^{x'} \\ \widehat{s}_j^{y'} \\ \widehat{s}_j^{z'} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (15)$$

⁷ z' -Achse

⁸oftmals orientiert an der Kristall- bzw. Molekülstruktur

mit $\varphi_{ij} = \varphi_i - \varphi_j$. Das Ausmultiplizieren liefert schließlich

$$\widehat{\mathbf{s}}_i \cdot \widehat{\mathbf{s}}_j = \cos \varphi_{ij} \left(\widehat{s}_i^{x'} \widehat{s}_j^{x'} + \widehat{s}_i^{z'} \widehat{s}_j^{z'} \right) + \widehat{s}_i^{y'} \widehat{s}_j^{y'} + \sin \varphi_{ij} \left(\widehat{s}_i^{x'} \widehat{s}_j^{z'} - \widehat{s}_i^{z'} \widehat{s}_j^{x'} \right). \quad (16)$$

Bevor der Hamiltonoperator auf bosonische Erzeuger und Vernichter umgeschrieben wird, ist es sinnvoll sich über die Anzahl der Bosonenfelder Gedanken zu machen, mit deren Hilfe das System beschrieben werden soll. Allgemein gilt, dass die Spins innerhalb der magnetischen Einheitszelle des Systems als verschieden angesehen werden müssen. Demnach würde die Anzahl der zu verwendenden Bosonenfelder der Anzahl der Spins in der magnetischen Einheitszelle gleichen. Im Falle des kubischen Systems enthält die magnetische Einheitszelle unabhängig von der gewählten Dimension des Systems zwei Spins, die im klassischen Grundzustand antiparallel zueinander ausgerichtet sind. Die Konsequenz wäre die Beschreibung durch zwei Bosonenfelder. Unter gewissen Umständen ist es jedoch möglich, die Anzahl der notwendigen bosonischen Felder und damit den rechnerischen Aufwand zu reduzieren. Dazu ist ein magnetischer Ordnungsvektor \vec{K} notwendig, der die magnetische Ordnung des Systems beschreibt. Existiert solch ein Ordnungsvektor, so gilt, dass die Spins zweier durch einen Gittervektor \vec{R} verbundener geometrischer Einheitszellen um den Winkel $\vec{K} \cdot \vec{R}$ gegeneinander verdreht sind. Es wird also beim Übergang von einer geometrischen Einheitszelle in eine andere eine Drehung des Koordinatensystems vorgenommen. Für den hier behandelten Gittertyp ist der Ordnungsvektor leicht zu finden.⁹ Damit ist es möglich, sich zur Beschreibung des Systems auf die oftmals kleinere, geometrische Einheitszelle zu beschränken. Es sind also nur so viele Bosonenfelder notwendig, wie Spins in der geometrischen Einheitszelle existieren.¹⁰ Die Spinwellendispersionen des magnetischen Gitters ergeben sich dann aus der Reflektion an den Grenzen der Brillouin-Zone des geometrischen Gitters.

2.2. Lineare Spinwellentheorie

Die zuerst von Anderson entwickelte lineare Spinwellentheorie beschränkt sich im Hamiltonoperator auf Terme bis zur bilinearen Ordnung in den Bosonen-Operatoren. Dies ist gleichbedeutend mit einer Näherung in (14) durch 1 und einer Vernachlässigung der Terme ab der Ordnung $1/s^1$. Durch die lineare Näherung werden Wechselwirkungen zwischen Spinwellen ausgeblendet. Diese Näherung verknüpft physikalisch sinnvolle Zustände mit $0 < n < 2s$ mit unphysikalischen Zuständen mit $n > 2s$. Dementsprechend behält sie nur Gültigkeit für große s oder (für $s = 1/2$) solange der Erwartungswert des Teilchenzahloperators im Grundzustand $\langle \widehat{n} \rangle$ klein gegenüber $2s = 1$ ist, eine Bedingung, die im Allgemeinen für tiefe Temperaturen erfüllt ist.

Da ein magnetischer Ordnungsvektor existiert, reicht hier die Beschreibung durch ein einziges Bosonenfeld aus, um das gesamte System zu fassen. Aus den Gleichungen (9) und (10) ergibt sich in linearer Näherung für die Spinkomponenten im lokalen Bezugssystem

$$\widehat{s}^{x'} = \sqrt{2s} \frac{\widehat{a} + \widehat{a}^+}{2}, \quad \widehat{s}^{y'} = \sqrt{2s} \frac{\widehat{a} - \widehat{a}^+}{2i}, \quad \widehat{s}^{z'} = s - \widehat{a}^+ \widehat{a}. \quad (17)$$

⁹Im zweidimensionalen Falle wäre z.B. $\vec{K} = (\pi, \pi)$.

¹⁰Im Falle des kubischen Gitters ergibt die Reduzierung auf ein Bosonenfeld keinen rechnerischen Vorteil, soll aber aus Konsistenzgründen vorgenommen werden.

Das Einsetzen in Gleichung (16) unter Vernachlässigung aller Terme höher als bilinearer Ordnung ergibt

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \frac{1}{2}|J| \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ s^2 \cos \varphi_{ij} - s \cos \varphi_{ij} \left(\hat{a}_i^+ \hat{a}_i + \hat{a}_j^+ \hat{a}_j \right) \right. \\
 &\quad + s \frac{\cos \varphi_{ij} - 1}{2} \left(\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + \hat{a}_i \hat{a}_j \right) + s \frac{\cos \varphi_{ij} + 1}{2} \left(\hat{a}_i^+ \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^+ \right) \\
 &\quad \left. - s \frac{\sqrt{2}s}{s} \sin \varphi_{ij} \left(\hat{a}_j - \hat{a}_i + \hat{a}_j^+ - \hat{a}_i^+ \right) \right\} \\
 &= \frac{1}{2}|J| \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ s^2 \cos \varphi_{ij} - s \cos \varphi_{ij} \left(\hat{a}_i^+ \hat{a}_i + \hat{a}_j^+ \hat{a}_j \right) \right. \\
 &\quad \left. + s \frac{\cos \varphi_{ij} - 1}{2} \left(\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + \hat{a}_i \hat{a}_j \right) + s \frac{\cos \varphi_{ij} + 1}{2} \left(\hat{a}_i^+ \hat{a}_j + \hat{a}_i \hat{a}_j^+ \right) \right\}. \quad (18)
 \end{aligned}$$

Aus der up-down-Struktur des klassischen Grundzustands im kubischen Gitter resultiert für Nächste-Nachbar-Spins i, j $\cos \varphi_{ij} = -1$. Für den Hamiltonoperator folgt

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}Nz|J|s^2 + \frac{1}{2}|J| \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ s \left(\hat{a}_i^+ \hat{a}_i + \hat{a}_j^+ \hat{a}_j \right) - s \left(\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + \hat{a}_i \hat{a}_j \right) \right\}, \quad (19)$$

wobei z die Anzahl nächster Nachbarn ist und der Term $-\frac{1}{2}Nz|J|s^2$ der klassischen Grundzustandsenergie des Hamiltonoperators des Arbeitsmodells entspricht.

Die Symmetrien des in (19) gewonnenen Hamiltonoperators bringt die folgende Transformation in den \vec{k} -Raum zum Vorschein. Die Fourier-Reihenentwicklung des bosonischen Operators und deren Inversion ergeben unter Beachtung der Tatsache, dass über den diskreten Satz von Ortsvektoren summiert wird, die Operatoren

$$\hat{a}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \hat{\alpha}_k, \quad \hat{\alpha}_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i \in A} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \hat{a}_i, \quad (20)$$

und

$$\hat{a}_i^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \hat{\alpha}_k^+, \quad \hat{\alpha}_k^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i \in A} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \hat{a}_i^+, \quad (21)$$

wobei \vec{R}_i der Ortsvektor des jeweiligen Spins i ist. Die Vorzeichenwahl ist dem Originalartikel von Holstein und Primakoff nachempfunden. Der Wellenvektor \vec{k} ist dabei auf die erste Brillouin-Zone des geometrischen Gitters¹¹ beschränkt und nimmt N Werte an.

¹¹Weil durch die Existenz eines Ordnungsvektors die Beschränkung auf die geometrische Einheitszelle möglich ist.

Es ergibt sich weiterhin für den Hamiltonoperator (19)

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{1}{2}|J|Nzs^2 + \frac{1}{2}|J| \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ s \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \hat{\alpha}_k^+ \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{R}_i} \hat{\alpha}_{k'} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \hat{\alpha}_k^+ \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} \hat{\alpha}_{k'} \right) - s \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \hat{\alpha}_k^+ \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} \hat{\alpha}_{k'}^+ \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \hat{\alpha}_k \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} \hat{\alpha}_{k'} \right) \right\} \\
 &= -\frac{1}{2}|J|Nzs^2 + \frac{|J|s}{2N} \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ \sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_{k'} + \sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_j} \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_{k'} \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} e^{i\vec{R}_j(\vec{k}+\vec{k}')} \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_{k'}^+ - \sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i\vec{k}'(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} e^{i\vec{R}_i(-\vec{k}-\vec{k}')} \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_{k'} \right\}.
 \end{aligned}$$

Mit der Identität $\frac{1}{N} \sum_i e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} = \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$ folgt unmittelbar das Ergebnis:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}Nz|J|s^2 + \sum_{\vec{k}} \left\{ z|J|s \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k - \frac{1}{2}z|J|s\gamma_k (\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_{-k}^+ + \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_{-k}) \right\}, \quad (22)$$

wobei $\gamma_k = \frac{1}{z} \sum_{\vec{\delta}_i} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_i}$. Die Summation über $\vec{\delta}_i$ deutet an, dass über alle z Vektoren summiert wird, die Nächste Nachbar-Spins miteinander verbinden. Aus der Symmetrie des Systems folgt die vereinfachende Aussage: $\gamma_k = \sum_{\vec{\delta}_i} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_i} = \sum_{\vec{\delta}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_i} = \gamma_k^*$.

Die Vektoren $\vec{\delta}_i$ zu den nächsten Nachbarn ergeben sich z.B. im Bezugssystem des Kristallgitters für die lineare Kette zu

$$\vec{\delta}_i = \pm(1, 0, 0), \quad \text{mit } i = 1, 2.$$

2.3. Spezielle Bogoliubov-Transformation

Ziel des weiteren Vorgehens ist es nun, den Hamiltonoperator aus Gleichung (22) in eine Form gemäß

$$\hat{H} = E_0 + \sum_k \omega_k \hat{A}_k^+ \hat{A}_k \quad (23)$$

zu bringen, wobei E_0 die Grundzustandsenergie repräsentiert. Man spricht in diesem Fall von der Diagonalisierung des Hamiltonoperators mittels einer Bogoliubov-Transformation, die die bosonischen Operatoren kanonisch, d.h. unter Beibehaltung der bosonischen Vertauschungsrelation, in neue Quasiteilchen-Operatoren überführt. Aus der Diagonalisierung des Hamiltonoperators (22) ergeben sich die bekannten Ergebnisse der konventionellen Spinwellentheorie (Anderson 1952; Kubo 1952; Oguchi 1960). Dabei treten für $\vec{k} = \vec{0}$ und an den Rändern der Brillouin-Zone divergente Moden auf, da dort die Bogoliubov-Transformation nicht definiert ist. Diese können beim Übergang zu unendlich

großen Systemen, d.h. $N \rightarrow \infty$, vernachlässigt werden, da sie dort keinen Beitrag leisten. Physikalisch gesehen handelt es sich um das Auftreten sogenannter Goldstone-Moden¹². Jede spontan gebrochene kontinuierliche Symmetrie im Grundzustand des Systems ruft eine energetisch nicht beitragende Mode hervor. Die korrekte Beschreibung von Systemen mit endlich vielen Spins, in denen kein Symmetriebruch vorliegt, setzt nun aber voraus, dass die genannten Divergenzen aufgehoben werden, indem die Symmetrie des Systems wiederhergestellt wird.

Um die Notwendigkeit des weiteren Vorgehens zu erklären, scheint es zunächst sinnvoll, den wesentlichen Unterschied zwischen der konventionellen und der finite-size Spinwellentheorie näher zu beleuchten. Die konventionelle Spinwellentheorie geht von einem geordneten¹³ Zustand des Systems aus. Liegt den Betrachtungen ein isotroper Hamiltonoperator vom Heisenberg-Typ zu Grunde, der definitionsgemäß unter Drehung der Spinoperatoren rotationsinvariant ist, also keine Vorzugsrichtung auszeichnet, so ist die Annahme eines geordneten Zustands gleichbedeutend mit einer Brechung dieser Rotationssymmetrie. Die angesprochenen Goldstone-Moden treten in diesem Fall auf. Durch Einführung bosonischer Operatoren, z.B. mittels der Transformation von Holstein-Primakoff, und anschließender Diagonalisierung des Hamiltonoperators werden in der konventionellen Spinwellentheorie zusätzlich Quantenbeiträge berücksichtigt. Diese Quantenfluktuationen heben jedoch nicht die durch die Annahme des Néel-Zustands eingebrachte Fernordnung des System auf. Daher ist die konventionelle Spinwellentheorie lediglich anwendbar auf Systeme, in denen Fernordnung vorliegt.

Um endliche Systeme beschreiben zu können, in denen keine Fernordnung vorliegt bzw. diese durch Quanten- oder thermische Fluktuationen aufgehoben wird, wird in den Hamiltonoperator über einen Lagrange-Multiplier bzw. über ein chemisches Potential für Spinwellenanregungen eine Nebenbedingung aufgenommen, die die ursprüngliche Symmetrie des Systems erhält. Damit löst man sich von der Voraussetzung, dass die Spinwellentheorie ihre Gültigkeit nur dann behält, wenn eine Fernordnung des Systems vorliegt.¹⁴ Es wird folgende Forderung gestellt:

$$\sum_i \langle \hat{s}_i^z \rangle = 0. \quad (24)$$

Diese Methode wurde in dieser Form von Hirsch und Tang (Hirsch u. Tang 1989) eingeführt und verhindert das Auftreten der störenden Divergenzen. Die Bedingung fordert, dass die Untergittermagnetisierung¹⁵ des Systems im Grundzustand verschwindet. Dies geschieht naturgemäß, sobald der Erwartungswert der z' -Komponente eines jeden Spins verschwindet. Umformungen der Nebenbedingung ergeben den Ausdruck

$$\begin{aligned} Ns - \sum_{\vec{k}} \langle \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k \rangle &= 0 \\ \Leftrightarrow \sum_{\vec{k}} \langle \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k \rangle &= Ns. \end{aligned} \quad (25)$$

¹²vgl. Goldstone-Theorem

¹³natürlich im Sinne der Spinwellentheorie geordnet, d.h. der Néel-Zustand

¹⁴z.B. in ein- oder zweidimensionalen Systemen bei endlichen Temperaturen sowie in Systemen mit einer endlichen Anzahl an Spins

¹⁵total staggered magnetization

Damit ergibt sich der zu diagonalisierende Hamiltonoperator zu

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}Nz|J|s^2 + \sum_{\vec{k}} \left\{ z|J|s \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k - \frac{1}{2}z|J|s\gamma_k (\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_{-k}^+ + \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_{-k}) \right\} + \lambda \sum_{\vec{k}} \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k, \quad (26)$$

wobei λ als Lagrange-Multiplier oder chemisches Potential angesehen werden kann und durch (25) bestimmt wird. Die zur Diagonalisierung vorzunehmende Transformation wird beschrieben durch

$$\begin{pmatrix} \hat{A}_k \\ \hat{A}_{-k}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_k & v_{-k}^* \\ v_k & u_{-k}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\alpha}_k \\ \hat{\alpha}_{-k}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh \theta_k & \sinh \theta_k \\ \sinh \theta_k & \cosh \theta_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\alpha}_k \\ \hat{\alpha}_{-k}^+ \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Die hermitesch konjugierten Operatoren ergeben sich durch hermitesche Konjugation der in den Definitionen enthaltenen Operatoren. Durch die spezielle Wahl der im allgemeinen komplexen Parameter u_k und v_k erfüllt die Transformationsmatrix Gleichung (60) und erhält die bosonische Vertauschungsrelation für die neu definierten Operatoren. Gleichzeitig dient die Wahl des vom Wellenvektor \vec{k} abhängigen Parameters θ_k dazu, den Hamiltonoperator zu diagonalisieren. Bezüglich der Erhaltung der bosonischen Kommutatorrelation erhält man mit den bosonischen Vertauschungsrelationen für die bekannten Operatoren in allgemeiner Form:

$$\begin{aligned} [\hat{A}_k, \hat{A}_{k'}^+] &= \hat{A}_k \hat{A}_{k'}^+ - \hat{A}_{k'}^+ \hat{A}_k \\ &= (u_k \hat{\alpha}_k + v_{-k}^* \hat{\alpha}_{-k}^+) (u_{k'}^* \hat{\alpha}_{k'}^+ + v_{-k'} \hat{\alpha}_{-k'}) \\ &\quad - (u_{k'}^* \hat{\alpha}_{k'}^+ + v_{-k'} \hat{\alpha}_{-k'}) (u_k \hat{\alpha}_k + v_{-k}^* \hat{\alpha}_{-k}^+) \\ &= u_k u_{k'}^* \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_{k'}^+ + u_k v_{-k'} \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_{-k'} + u_{k'}^* v_{-k} \hat{\alpha}_{-k}^+ \hat{\alpha}_{k'}^+ + v_{-k'} v_{-k}^* \hat{\alpha}_{-k}^+ \hat{\alpha}_{-k'} \\ &\quad - u_{k'}^* u_k \hat{\alpha}_{k'}^+ \hat{\alpha}_k - u_{k'}^* v_{-k} \hat{\alpha}_{k'}^+ \hat{\alpha}_{-k}^+ - u_k v_{-k'} \hat{\alpha}_{-k} \hat{\alpha}_{-k'} - v_{-k}^* v_{-k'} \hat{\alpha}_{-k} \hat{\alpha}_{-k'}^+ \\ &= u_k u_{k'}^* (\delta_{kk'} + \hat{\alpha}_{k'}^+ \hat{\alpha}_k) + v_{-k'} v_{-k}^* (-\delta_{kk'} + \hat{\alpha}_{-k'} \hat{\alpha}_{-k}^+) \\ &\quad - u_{k'}^* u_k \hat{\alpha}_{k'}^+ \hat{\alpha}_k - v_{-k}^* v_{-k'} \hat{\alpha}_{-k} \hat{\alpha}_{-k'}^+ \\ &= \delta_{kk'} (u_k u_{k'}^* - v_{-k'} v_{-k}^*). \end{aligned}$$

Es wird ersichtlich, dass der Ansatz $u_k = u_{-k}^* = \cosh \theta_k$ und $v_k = v_{-k}^* = \sinh \theta_k$ für die Komponenten der Transformationsmatrix die bosonische Vertauschungsrelation erhält. Nach Inversion ergibt sich also für die bekannten bosonischen Operatoren:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_k &= \hat{A}_k \cosh \theta_k - \hat{A}_{-k}^+ \sinh \theta_k, \\ \hat{\alpha}_{-k} &= -\hat{A}_k^+ \sinh \theta_k + \hat{A}_{-k} \cosh \theta_k, \\ \hat{\alpha}_k^+ &= \hat{A}_k^+ \cosh \theta_k - \hat{A}_{-k} \sinh \theta_k, \\ \hat{\alpha}_{-k}^+ &= -\hat{A}_k \sinh \theta_k + \hat{A}_{-k}^+ \cosh \theta_k. \end{aligned} \quad (28)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen in (28) in den Hamiltonoperator (26) folgt:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{1}{2}|J|Nzs^2 + \sum_{\vec{k}} \left\{ (z|J|s + \lambda) \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k - \frac{1}{2}z|J|s\gamma_k (\hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_{-k}^+ + \hat{\alpha}_k \hat{\alpha}_{-k}) \right\} \\
 &= -\frac{1}{2}|J|Nzs^2 + \sum_{\vec{k}} \left\{ (z|J|s + \lambda) \left(\hat{A}_k^+ \cosh \theta_k - \hat{A}_{-k} \sinh \theta_k \right) \left(\hat{A}_k \cosh \theta_k - \hat{A}_{-k}^+ \sinh \theta_k \right) \right. \\
 &\quad - \frac{1}{2}z|J|s\gamma_k \left[\left(\hat{A}_k^+ \cosh \theta_k - \hat{A}_{-k} \sinh \theta_k \right) \left(-\hat{A}_k \sinh \theta_k + \hat{A}_{-k}^+ \cosh \theta_k \right) \right. \\
 &\quad \left. \left. + \left(\hat{A}_k \cosh \theta_k - \hat{A}_{-k}^+ \sinh \theta_k \right) \left(-\hat{A}_k^+ \sinh \theta_k + \hat{A}_{-k} \cosh \theta_k \right) \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Weitere Umformungen mit $\sum_{\vec{k}} \hat{A}_k^+ \hat{A}_k = \sum_{\vec{k}} \hat{A}_{-k}^+ \hat{A}_{-k}$ ergeben dann:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{1}{2}z|J|Ns^2 + \sum_{\vec{k}} \left\{ (z|J|s + \lambda) \left(\sinh^2 \theta_k + \hat{A}_k^+ \hat{A}_k \cosh 2\theta_k - \frac{1}{2} \hat{A}_{-k}^+ \hat{A}_k^+ \sinh 2\theta_k \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{1}{2} \hat{A}_k \hat{A}_{-k} \sinh 2\theta_k \right) - z|J|s\gamma_k \left[-\frac{1}{2} \sinh 2\theta_k - \hat{A}_k^+ \hat{A}_k \sinh 2\theta_k \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \frac{1}{2} \hat{A}_k \hat{A}_{-k} \cosh 2\theta_k + \frac{1}{2} \hat{A}_k^+ \hat{A}_{-k}^+ \cosh 2\theta_k \right] \right\}.
 \end{aligned}$$

Ziel ist weiterhin die Diagonalisierung des Hamiltonoperators. Demnach gilt es, die nicht-diagonalen Terme $\hat{A}_k \hat{A}_{-k}$ und $\hat{A}_k^+ \hat{A}_{-k}^+$ zu beseitigen. Als Bestimmungsgleichung des Parameters θ_k , der das Verschwinden der Nichtdiagonalterme gewährleisten soll, ergibt sich die Gleichung

$$\eta\gamma_k = -\tanh 2\theta_k, \quad (29)$$

wobei es sich als praktisch erwiesen hat, die Größe

$$\eta = \frac{z|J|s}{z|J|s + \lambda} \quad (30)$$

einzuführen.

Das Einsetzen der nach γ_k umgeformten Bedingung (29) in den Hamiltonoperator liefert

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \sum_{\vec{k}} \left\{ (|J|sz + \lambda) \left[\hat{A}_k^+ \hat{A}_k \cosh 2\theta_k + \sinh^2 \theta_k \right] \right. \\
 &\quad \left. - \tanh 2\theta_k (|J|sz + \lambda) \left[\hat{A}_k^+ \hat{A}_k \sinh 2\theta_k + \frac{1}{2} \sinh 2\theta_k \right] \right\} - \frac{1}{2}|J|Nzs^2 \\
 &= (z|J|s + \lambda) \sum_{\vec{k}} \left\{ \hat{A}_k^+ \hat{A}_k (\cosh 2\theta_k + \eta\gamma_k \sinh 2\theta_k) \right\} \\
 &\quad + (z|J|s + \lambda) \sum_{\vec{k}} \left\{ \sinh^2 \theta_k + \eta\gamma_k \sinh 2\theta_k \right\} - \frac{1}{2}|J|Nzs^2,
 \end{aligned}$$

mit

$$\omega_k = (z|J|s + \lambda) [\cosh 2\theta_k + \eta\gamma_k \sinh 2\theta_k] \quad (31)$$

als Ausdruck für die Energie einer durch den Wellenvektor \vec{k} charakterisierten Spinanregung. Die Gleichungen (30) und (31) liefern die folgenden, alternativen Ausdrücke:

$$\omega_k = \frac{z|J|s}{\eta} (1 - \eta^2 \gamma_k^2)^{1/2}, \quad (32)$$

$$\cosh 2\theta_k = \frac{1}{(1 - \eta^2 \gamma_k^2)^{1/2}}, \quad (33)$$

$$\sinh 2\theta_k = \frac{-\eta \gamma_k}{(1 - \eta^2 \gamma_k^2)^{1/2}}. \quad (34)$$

Zusammengefasst ergibt sich die diagonalisierte Form des Hamiltonoperators (26) zu¹⁶

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}Nz|J|s \left(s + \frac{1}{\eta} \right) + \sum_{\vec{k}} \omega_k \left(\hat{A}_k^+ \hat{A}_k + \frac{1}{2} \right), \quad (35)$$

mit der Einteilchenenergie

$$\omega_k = \frac{z|J|s}{\eta} (1 - \eta^2 \gamma_k^2)^{1/2} \quad (36)$$

und der Grundzustandsenergie

$$E_0 = -\frac{1}{2}Nz|J|s \left(s + \frac{1}{\eta} \right) + \sum_{\vec{k}} \frac{\omega_k}{2}. \quad (37)$$

Der Grundzustand $|\psi_0\rangle$ wird über die Wirkung des Operators \hat{A}_k definiert. Es gilt

$$\hat{A}_k |\psi_0\rangle = 0. \quad (38)$$

Die Bestimmung von η und damit die Bestimmung des Lagrange-Multipliers λ ist naturgemäß vom System abhängig und erfolgt über die Auswertung der Gleichung (25). Dazu ist die Ermittlung des Erwartungswertes des Teilchenzahloperators im Grundzustand des Systems $\langle \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k \rangle$ notwendig. Dieser ergibt sich nach einer allgemeinen Betrachtung der Bogoliubov-Transformation (Del Maestro u. Gingras 2004; Ivanov u. Sen 2004) direkt aus den Elementen der Transformationsmatrix. Im Grundzustand liegen nach der Definition (38) keine Spinanregungen vor, die durch den Operator \hat{A}_k vernichtet werden können, es ist also $\langle \hat{A}_k^+ \hat{A}_k \rangle = 0$. Demnach ergibt sich für den Erwartungswert im Grundzustand $\langle \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k \rangle$ folgender Ausdruck:

$$\begin{aligned} \langle \alpha_k^+ \alpha_k \rangle &= \left\langle \left(\hat{A}_k^+ \cosh \theta_k - \hat{A}_{-k} \sinh \theta_k \right) \left(\hat{A}_k \cosh \theta_k - \hat{A}_{-k}^+ \sinh \theta_k \right) \right\rangle \\ &= \left\langle \hat{A}_k^+ \hat{A}_k \cosh^2 \theta_k - \hat{A}_k^+ \hat{A}_{-k}^+ \cosh \theta_k \sinh \theta_k - \hat{A}_{-k} \hat{A}_k \sinh \theta_k \cosh \theta_k \right. \\ &\quad \left. + \hat{A}_{-k} \hat{A}_{-k}^+ \sinh^2 \theta_k \right\rangle \\ &= \sinh^2 \theta_k. \end{aligned}$$

¹⁶vgl. dazu Gleichung (23)

Mit Gleichung (33) und $\sinh^2 \theta_k = \frac{1}{2} \cosh 2\theta_k - \frac{1}{2}$ ergibt sich für das betrachtete System

$$\langle \hat{\alpha}_k^+ \hat{\alpha}_k \rangle = \sinh^2 \theta_k = \frac{1}{2(1 - \eta^2 \gamma_k^2)^{1/2}} - \frac{1}{2}. \quad (39)$$

Das Einsetzen von (39) in (25) liefert den Ausdruck, durch den η bestimmt werden kann:

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} \left(\frac{1}{2(1 - \eta^2 \gamma_k^2)^{1/2}} - \frac{1}{2} \right) &= Ns \\ \Leftrightarrow \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{(1 - \eta^2 \gamma_k^2)^{1/2}} &= 2s + 1. \end{aligned} \quad (40)$$

Die finite-size Spinwellentheorie ermöglicht den Vergleich der gewonnenen theoretischen Werte mit experimentellen Daten. Gerade aus diesem Grund ist es interessant, die finite-size Spinwellentheorie zur Beschreibung von Systemen einzusetzen, die aus vielen Spins oder Spins mit großer Spinquantenzahl bestehen. Dort, wo die exakte Diagonalisierung des Heisenberg-Hamiltonoperators eines magnetischen Moleküls aufgrund der Größe des zu betrachtenden Hilbert-Raumes an seine Grenzen stößt, kann unter Umständen die Spinwellentheorie verlässliche Informationen über das System liefern.

3. Spinwellentheorie für hochsymmetrische, magnetische Moleküle

Die Betrachtungen in Kapitel 2 haben den Einstieg in die Spinwellentheorie endlicher Systeme ermöglicht. In Kapitel 3 wird eine Methode beschrieben, die Spinwellentheorie auf quasi-eindimensionale Systeme wie Heisenberg-Spinringe bzw. quasi-zweidimensionale Systeme wie den Kuboktaeder oder den Ikosidodekaeder¹⁷ anzuwenden, d.h. auf hochsymmetrische, magnetische Moleküle. Es nimmt Bezug auf eine Arbeit von O. Cepas und T. Ziman, die Takahashi folgend mittels einer modifizierten Spinwellentheorie die thermodynamischen Eigenschaften des Moleküls $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ untersucht haben (Cepas u. Ziman 2005).

Resultierend aus der Symmetrie der zu betrachtenden Systeme liegt den Betrachtungen erneut ein Heisenberg-Hamiltonoperator mit isotroper Nächster-Nachbar-Wechselwirkung der Form (2) zu Grunde. Es ist

$$\hat{H} = \frac{1}{2}|J| \sum_{\langle i|j \rangle} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j, \quad (41)$$

wobei die einzelnen Spins des Systems in einer beliebigen, aber festen Reihenfolge von 1 bis N durchnummeriert wurden. Der Grundzustand der zu untersuchenden Systeme sei ein klassischer, koplanarer Grundzustand. Diese Annahme ermöglicht das Ausmultiplizieren des Skalarproduktes der Spinoperatoren gemäß Gleichung (16) und das Einführen der aus der Transformation von Holstein und Primakoff gewonnenen bosonischen Operatoren (17) in linearer Näherung. Es ergibt sich in allgemeiner Form (Walker 1963; Blaizot u. Ripka 1986)

$$\hat{H} = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i|j \rangle} A_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j + A_{ij}^* \hat{a}_i \hat{a}_j^+ + B_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + B_{ij}^* \hat{a}_i \hat{a}_j, \quad (42)$$

mit E_{cl} als Grundzustandsenergie des klassischen Grundzustands, der dem System zu Grunde liegt. Zu beachten ist, dass das oben beschriebene Einsetzen zunächst einen Ausdruck gemäß Gleichung (18) liefert. Erst das Vertauschen der Operatoren in $\hat{a}_i^+ \hat{a}_i$ liefert den zusätzlichen Term E_{cl}/s , wobei schließlich weiteres Zusammenfassen der auftauchenden Terme die symmetrische Schreibweise innerhalb der Summe ermöglicht.

Die Matrixelemente A_{ij} und B_{ij} sind in diesem Fall leicht zu bestimmen. Sie ergeben sich aus der bereits bekannten Rotationsmatrix und der Wechselwirkungsmatrix des Systems, die beschreibt, welche Spinpaare untereinander wechselwirken (Walker 1963). Dabei ist natürlich die Kenntnis der Nummerierung der Spins notwendig.

Der Hamiltonoperator in (42) dient als Ausgangspunkt der anschließenden Ausführungen. Die Diagonalisierung des Hamiltonoperators (42) würde aufgrund der auftretenden Goldstone-Moden zu Divergenzen im Diagonalisierungsvorgang führen. Demnach gilt es auch hier, die Symmetrien des Systems zu erhalten und die Divergenzen aufzuheben. Zunächst soll das Vorgehen im Fall $T = 0$ betrachtet werden. Im Grundzustand soll die Magnetisierung

¹⁷Hier beschränken wir uns auf die Betrachtung koplanarer, klassischer Grundzustände, wobei die Verallgemeinerung auf nicht-koplanare Grundzustände lediglich technischer und nicht etwa theoretischer Natur ist.

an der Stelle eines jeden Spins des Systems verschwinden. Dazu muss

$$\langle \widehat{s}_i^z \rangle = s - \langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \rangle = 0 \quad (43)$$

für alle $i = 1, \dots, N$ gelten.

Diese Bedingungen werden im Allgemeinen über die Einführung von N Lagrange-Multipliern λ_i , die ebenso als lokale chemische Potentiale für Magnonen angesehen werden können, berücksichtigt. Die spezielle Situation, insbesondere der koplanare, klassische Grundzustand und die Isotropie des Systems und die damit verbundenen Symmetrien, ermöglicht es jedoch im Falle der später betrachteten hochsymmetrischen Moleküle, lediglich einen Lagrange-Multiplier einzuführen und damit das Verschwinden der Untergittermagnetisierung zu fordern.¹⁸ Ein allgemein gültiger Beweis dafür, dass die Einführung eines Lagrange-Multipliers in den genannten Fällen ausreicht, ist dem Autor allerdings nicht bekannt. Die einzuführende Nebenbedingung lässt sich dementsprechend in den Ausdruck

$$\sum_i^N \langle \widehat{s}_i^z \rangle = \sum_i^N s - \langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \rangle = 0 \quad (44)$$

überführen. Es folgt für den um die Nebenbedingung (44) erweiterten Hamiltonoperator $\widehat{H}' = \widehat{H} + \lambda \sum_i^N \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i$:

$$\widehat{H}' = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ A_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j + A_{ij}^* \widehat{a}_i \widehat{a}_j^+ + B_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j^+ + B_{ij}^* \widehat{a}_i \widehat{a}_j \right\} + \lambda \sum_i^N \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i. \quad (45)$$

Mit $A'_{ij} = A_{ij} + \delta_{ij} \lambda$ lässt sich \widehat{H}' umschreiben, wodurch das weitere Vorgehen begünstigt wird. Es ist

$$\begin{aligned} \widehat{H}' &= E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ A_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j + A_{ij}^* \widehat{a}_i \widehat{a}_j^+ + B_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j^+ + B_{ij}^* \widehat{a}_i \widehat{a}_j \right\} + \lambda \sum_i^N \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \\ &= E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ A_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j + A_{ij}^* \widehat{a}_i \widehat{a}_j^+ + B_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j^+ + B_{ij}^* \widehat{a}_i \widehat{a}_j \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \lambda \sum_i^N \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i + \frac{1}{2} \lambda \sum_i^N \widehat{a}_i \widehat{a}_i^+ - \frac{1}{2} N \lambda \\ &= E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ A'_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j + A'^*_{ij} \widehat{a}_i \widehat{a}_j^+ + B_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j^+ + B_{ij}^* \widehat{a}_i \widehat{a}_j \right\} - \frac{1}{2} N \lambda. \quad (46) \end{aligned}$$

Der so gewonnene Hamiltonoperator \widehat{H}' ist Gegenstand der Diagonalisierung. Entgegen der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Vorgehensweise, die Bogoliubov-Transformation "per manum" durchzuführen, sollen die Matrixelemente der Transformationsmatrix nun numerisch bestimmt werden. Dazu ist zunächst eine allgemeinere Betrachtung einer unitären kanonischen Transformation im Falle eines allgemeinen quadratischen Ausdrucks in bosonischen Erzeugern bzw. Vernichtern der Form (42) erforderlich.

¹⁸Olivier Cepas: persönliches Gespräch

3.1. Allgemeine Bogoliubov-Transformation

Ausgangspunkt sei der Hamiltonoperator eines Systems, der als quadratische Form in bosonischen Erzeuger- und Vernichtoperatoren \hat{a}^+ bzw. \hat{a} angegeben werden kann. Es sei gemäß der Schreibweise für den allgemeinen Hamiltonoperator eines quadratischen Ausdrucks in einer endlichen Anzahl N von bosonischen Operatoren¹⁹ (Blaziot u. Ripka 1986)

$$\hat{H} = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i|j \rangle} A_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j + A_{ij}^* \hat{a}_i \hat{a}_j^+ + B_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + B_{ij}^* \hat{a}_i \hat{a}_j, \quad (47)$$

wobei die Koeffizienten A_{ij} und B_{ij} jeweils in den Matrizen A bzw. B zusammengefasst werden. Aufgrund der Annahme, dass der Hamiltonoperator \hat{H} hermitesch ist, ergeben sich für diese Matrizen die Bedingungen: $A = A^\dagger$ und $B = B^T$. Erzeuger und Vernichter werden in einem Spaltenvektor

$$\vec{X} = \begin{pmatrix} \hat{a}_1 \\ \vdots \\ \hat{a}_N \\ \hat{a}_1^+ \\ \vdots \\ \hat{a}_N^+ \end{pmatrix} \quad (48)$$

bestehend aus den N Erzeugern und den dazu hermitesch konjugierten Operatoren, den Vernichtern, zusammengefasst. Für den hermitesch konjugierten Vektor von \vec{X} folgt unmittelbar der Zeilenvektor:

$$\vec{X}^\dagger = (\hat{a}_1^+ \dots \hat{a}_N^+ \hat{a}_1 \dots \hat{a}_N).$$

Mit Hilfe dieser Schreibweise lässt sich die quadratische Form des Hamiltonoperators umschreiben zu

$$\hat{H} = H_0 + \frac{1}{2} \vec{X}^\dagger H \vec{X}, \quad (49)$$

wobei $H_0 = E_{\text{cl}} - \frac{1}{2} \text{Sp}(A) = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s}$.

Die Matrix H hat aufgrund der Voraussetzung, dass die $2N$ in dem Vektor \vec{X} zusammengefassten Operatoren paarweise zueinander hermitesch konjugiert sind, d.h. $\hat{a}_i^\dagger = \hat{a}_i^+$, die Gestalt

$$H = \begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix}. \quad (50)$$

Die Matrizen A und B ergeben sich weiterhin aus der Wechselwirkungsmatrix, die bestimmt, welche Spins untereinander wechselwirken, und der Drehmatrix, die die Lage der lokalen z' -Achsen der wechselwirkenden Spins zueinander beschreibt. Mit A^* bzw. B^* seien die Matrizen bezeichnet, die sich aus den Koeffizientenmatrizen A bzw. B durch komplexe Konjugation der Elemente ergeben, d.h. $(A_{ij})^* = (A^*)_{ij}$.

¹⁹Diese Formulierung gilt sowohl im Ortsraum als auch im \vec{k} -Raum, d.h. der Operator \hat{a}_i muss nicht zwangsläufig als ein Vernichter an der Stelle i angesehen werden. In diesem Abschnitt soll ein allgemeines Konzept erläutert werden, das aufgrund von speziellen Eigenschaften der zu diagonalisierenden Hamiltonoperatoren durchaus verändert/vereinfacht werden kann, aber seine Gültigkeit behält.

Aus Gleichung (49) ist das Ziel der Überlegungen zu erkennen. Zu finden ist eine Transformation der bosonischen Operatoren in \vec{X} , die zum einen kanonischer Natur ist, d.h. die bosonische Vertauschungsrelation erhält, und zum anderen die Matrix H diagonalisiert. Sei

$$\vec{X} = Q\vec{Y}, \quad (51)$$

wobei die Matrix Q die gewünschte kanonische Transformation der bosonischen Operatoren beschreibt und \vec{Y} der Spaltenvektor der neu eingeführten Operatoren ist. Die Form (50) der Matrix H bedingt naturgemäß die Form der Transformationsmatrix Q . Es gilt folglich, wobei U und V ($N \times N$)-Matrizen sind,

$$Q = \begin{pmatrix} U & V^* \\ V & U^* \end{pmatrix}. \quad (52)$$

Eingesetzt in (49) ergibt sich im Falle, dass Q tatsächlich die gewünschte kanonische Transformation beschreibt:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= H_0 + \frac{1}{2} \vec{X}^\dagger (Q^{-1}Q)^\dagger H (QQ^{-1}) \vec{X} \\ &= H_0 + \frac{1}{2} \vec{Y}^\dagger (Q^\dagger H Q) \vec{Y}. \end{aligned}$$

Unter der Annahme, dass Q die Matrix H diagonalisiert folgt direkt das Transformationsgesetz

$$Q^\dagger H Q = \Lambda = \text{diag}(\epsilon_1, \dots, \epsilon_N, \epsilon_1, \dots, \epsilon_N). \quad (53)$$

Dabei ist Λ die Diagonalmatrix der positiven Eigenwerte ϵ_i der Matrix H bezüglich der Transformation Q , wobei die Eigenwerte ϵ_i später den elementaren Spinwellenanregungsenergien ω_i des Systems zugeordnet werden können. Zu bemerken ist hier, dass die Transformationsmatrix Q nicht unitär ist.²⁰ Gleichung (53) lässt sich nun dahingehend umformen, dass ein Ansatz zur tatsächlichen Bestimmung von Q ersichtlich wird. Die Einführung des Vektorkommutators

$$[\vec{X}, \vec{X}^\dagger] \equiv \vec{X} (\overline{\vec{X}})^T - (\overline{\vec{X}} \vec{X}^T)^T, \quad (54)$$

mit $\overline{\vec{X}}$ als Spaltenvektor des hermitesch konjugierten Vektors von \vec{X} , führt zu:

$$[\vec{X}, \vec{X}^\dagger] = g, \quad (55)$$

wobei g als Metrik der Transformation bezeichnet wird. Mit $\mathbf{1}$ als ($N \times N$)-Einheitsmatrix folgt durch Auswertung des Vektorkommutators:

$$g = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}.$$

²⁰Dies gilt für den hier behandelten Fall, da für die Erzeuger bzw. Vernichter bosonische Kommutatorrelationen angenommen werden.

Setzt man Gleichung (51) in (55) ein, so ergibt sich unter Beachtung der Rechenregeln $(Q\vec{Y})^\dagger = \vec{Y}^\dagger Q^\dagger$ und $(Q\vec{Y})^T = \vec{Y}^T Q^T$:

$$[Q\vec{Y}, \vec{Y}^\dagger Q^\dagger] = Q\vec{Y} (\vec{Y})^T \bar{Q}^T - (\bar{Q}\vec{Y}\vec{Y}^T Q^T)^T, \quad (56)$$

wobei $\bar{Q} = (Q^\dagger)^T$ gilt. Der zweite Term dieser Gleichung lässt sich weiter umformen. Da die Elemente von Q reelle oder - im Allgemeinen - komplexe Zahlen sind, gilt:

$$(\bar{Q}\vec{Y}\vec{Y}^T Q^T)^T = Q (\bar{Q}\vec{Y}\vec{Y}^T)^T = Q (\vec{Y}\vec{Y}^T)^T \bar{Q}^T. \quad (57)$$

Die durch Q gegebene Transformation soll kanonischer Natur sein. Demnach gilt für die neuen Operatoren ebenfalls

$$[\vec{Y}, \vec{Y}^\dagger] = \vec{Y} (\vec{Y})^T - (\vec{Y}\vec{Y}^T)^T = g. \quad (58)$$

Mit (57) und (58) folgt aus (56) die zur Erhaltung der bosonischen Kommutatorrelationen wichtige Bedingung

$$Qg\bar{Q}^T = QgQ^\dagger = g, \quad (59)$$

aus der ohne Weiteres der Ausdruck

$$Q^\dagger = gQ^{-1}g \quad (60)$$

abgelesen werden kann. Eingesetzt in das Transformationsgesetz (53) ergibt sich die alternative Darstellung desselben zu

$$Q^{-1}gHQ = g\Lambda. \quad (61)$$

Mit Gleichung (61) haben wir einen Ausdruck dafür gefunden, welche Anforderungen an eine Transformationsmatrix gestellt werden müssen, so dass sie die bosonische Vertauschungsrelation erhält und gleichzeitig einen Hamiltonoperator der Form (47) diagonalisiert. Die Frage, ob eine solche Transformationsmatrix existiert und wie diese konstruiert werden kann, ist damit jedoch noch nicht beantwortet. Aus Gleichung (61) wird allerdings ersichtlich, dass sich das Spektrum des betrachteten Hamiltonoperators auch ohne die genaue Kenntnis der Bogoliubov-Transformation angeben lässt (vgl. White u. a. 1965). Dabei erhält man durch unitäre Diagonalisierung der Matrix gH die gewünschten Eigenwerte der Matrix H und damit das Anregungsspektrum des dazugehörigen Hamiltonoperators, jedoch nicht die Matrixelemente der Transformationsmatrix, also nicht die genaue Gestalt der Operatoren, in denen der Hamiltonoperator Diagonalform erlangt.

3.2. Diagonalisierung des Hamiltonoperators

Kehren wir zur Anwendung der Spinwellentheorie auf Moleküle zurück. Der mittels einer Bogoliubov-Transformation zu diagonalisierende Hamiltonoperator hatte nach (46) die

Gestalt

$$\widehat{H}' = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i|j \rangle} \left\{ A'_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j + A'^*_{ij} \widehat{a}_i \widehat{a}_j^+ + B_{ij} \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_j^+ + B^*_{ij} \widehat{a}_i \widehat{a}_j \right\} - \frac{1}{2} N \lambda.$$

Ziel der Diagonalisierung ist ein Ausdruck der bekannten Form

$$\widehat{H}' = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \sum_i^N \omega_i \left(\widehat{A}_{\omega_i}^+ \widehat{A}_{\omega_i} + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} N \lambda, \quad (62)$$

wobei ω_i der Anregungsenergie einer durch den Operator $\widehat{A}_{\omega_i}^+$ erzeugten Anregung des Systems entspricht. Zur Diagonalisierung bleiben die bestehenden Symmetrien innerhalb des Systems unberücksichtigt. Demnach findet kein Übergang in den \vec{k} -Raum statt. Die Größe der im Anschluss betrachteten Systeme ist innerhalb der computerbasierten Vorgänge leicht zu handhaben. Wir entziehen uns damit der Diskussion um die Anzahl der zu benutzenden Bosonenfelder aus 2.1. Es werden genau so viele Bosonenfelder betrachtet, wie das System Spins aufweist.

Nach der Einführung der Nebenbedingung in den Hamiltonoperator hängen sämtliche Größen des Systems vom Lagrange-Multiplier λ ab. Gesucht wird der Wert λ_0 des Lagrange-Multipliers, der die Nebenbedingung erfüllt und gleichzeitig die Energie $\langle \widehat{H}' \rangle$ des Systems minimiert, d.h. den Hamiltonoperator \widehat{H}' diagonalisiert. Um diesen Wert zu ermitteln, gilt es, die Gleichung

$$F(\lambda) = \sum_i^N (s - \langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \rangle (\lambda)) = 0 \quad (63)$$

zu lösen, wobei die Schreibweise $\langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \rangle (\lambda)$ der Tatsache Ausdruck verleihen soll, dass der zu berechnende Erwartungswert vom Lagrange-Multiplier λ abhängig ist. Zur numerischen Bestimmung von λ_0 wird eine geeignete Routine genutzt, die die Nullstelle der Funktion $F(\lambda)$ bestimmt. Man beachte, dass zur Bestimmung des Funktionswertes der Funktion $F(\lambda)$ an der Stelle λ für jedes λ eine Bogoliubov-Transformation durchgeführt werden muss. Durch die Kenntnis der Matrixelemente der Transformationsmatrix $Q(\lambda)$ lässt sich dann $\langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \rangle (\lambda)$ bestimmen und schließlich λ_0 ermitteln.²¹ Der in $F(\lambda)$ eingebettete Algorithmus, der die numerische Bogoliubov-Transformation vollzieht und die Matrixelemente der Transformationsmatrix Q unter Beachtung des Transformationsgesetzes (61) ermittelt, wurde erstmals von Colpa veröffentlicht (Colpa 1978). Colpa gibt ein numerisches Verfahren an, das einen allgemeinen, quadratischen Ausdruck in bosonischen Erzeugern und Vernichtern diagonalisiert.²²

Ist nun λ_0 bestimmt, so lässt sich die innere Energie des Systems im Grundzustand angeben. Aufgrund der Tatsache, dass im Grundzustand $\langle \widehat{A}_{\omega_i}^+ \widehat{A}_{\omega_i} \rangle = 0$ angenommen

²¹Zur Berechnung der Erwartungswerte im Grundzustand siehe Anhang A.

²²Siehe dazu Anhang B.

wird²³, folgt zunächst der Ausdruck

$$\langle \widehat{H}' \rangle = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_i^N (\omega_i - \lambda_0). \quad (64)$$

Nun war aber der Ausgangspunkt der Überlegungen und der das System beschreibende Operator ein Hamiltonoperator vom Heisenberg-Typ, also der Form (42). Für die innere Energie im Grundzustand dieses Operators folgt

$$E_0 = \langle \widehat{H} \rangle = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \frac{1}{2} \sum_i^N (\omega_i - \lambda_0) - \lambda_0 \sum_i^N \langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \rangle. \quad (65)$$

Dabei wird die Einführung der Nebenbedingung in der oben beschriebenen Form nach (45) berücksichtigt, was dazu führt, dass ein zusätzlicher Term $\lambda_0 \sum_i^N \langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \rangle$ subtrahiert werden muss.

3.3. Berechnungen für endliche Temperaturen

Bisher galten die erhaltenen Ausdrücke lediglich für den Fall $T = 0$. Die Berechnung temperaturabhängiger, thermodynamischer Größen war somit nicht möglich. Mit dem vorgestellten Verfahren ist eine Berechnung im Falle $T \neq 0$ jedoch problemlos durchzuführen. Vorweg ist allerdings darauf hinzuweisen, dass die Ergebnisse für endliche Temperaturen nur im Tieftemperaturbereich ihre Gültigkeit bewahren. Es ist also zu erwarten, dass die mittels finite-size Spinwellentheorie berechneten Werte ab einer Temperatur T_{Grenz} in zunehmendem Maße von den Werten der exakten numerischen Diagonalisierung abweichen.

Der Aufwand, der betrieben werden muss, um eine Berechnung für $T \neq 0$ zu ermöglichen, beschränkt sich darauf, explizit für jede Temperatur den Lagrange-Multiplier $\lambda(T)$ zu bestimmen. Die in den Hamiltonoperator aufgenommene Bedingung hat folglich die Form

$$\sum_i^N (s - \langle \widehat{a}_i^+ \widehat{a}_i \rangle) (\lambda, T) = 0. \quad (66)$$

Zur Bestimmung des Lagrange-Multipliers $\lambda(T)$ aus (66) hält man die Temperatur T fest und verfährt gemäß den Beschreibungen in 3.2. Einzige Änderung im Algorithmus zur Bestimmung von $\lambda(T)$ ist die Beachtung der Besetzung thermisch angeregter Energieniveaus während der Bestimmung der Nullstelle von $F(\lambda, T)$. Es ist nach der Bose-Einstein-Statistik die mittlere Besetzungszahl des durch die Energie $\omega_i(T)$ charakterisierten Einteilchenzustandes:

$$n_{\omega_i}(T) = \langle \widehat{A}_{\omega_i}^+ \widehat{A}_{\omega_i} \rangle (T) = \frac{1}{\exp(\omega_i(T)/T) - 1}. \quad (67)$$

Zu beachten ist, dass die Einteilchenenergie $\omega_i(T)$ indirekt über den Lagrange-Multiplier $\lambda(T)$ von der Temperatur abhängt.

²³Diese Annahme minimiert die Energie des Systems.

Innere Energie

Für die Bestimmung der inneren Energie $U(T)$ folgt mit den obigen Überlegungen direkt der Ausdruck

$$U(T) = E_{\text{cl}} + \frac{E_{\text{cl}}}{s} + \sum_i^N \omega_i(T) \left(n_{\omega_i}(T) + \frac{1}{2} \right) - \lambda(T) \sum_i^N \left(\langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_i \rangle (T) + \frac{1}{2} \right), \quad (68)$$

wobei E_{cl} temperaturunabhängig ist, da der klassische Grundzustand des Systems festgelegt ist.

Mit Kenntnis der inneren Energie des Systems für verschiedene Temperaturen T ist auch die Berechnung einer weiteren thermodynamischen Observablen möglich.

Spezifische Wärme

Die Spezifische Wärme $C(T)$ des betrachteten Systems ergibt sich direkt aus dem Ausdruck für die innere Energie.

Es ist bekanntermaßen

$$C(T) = \frac{dU(T)}{dT}. \quad (69)$$

Aufgrund der Tatsache, dass die Spinwellentheorie für die innere Energie eine glatte Funktion liefert, bietet es sich an dieser Stelle an, die Ableitung nach der Temperatur T numerisch durchzuführen, zumal im Allgemeinen kein analytischer Ausdruck für die innere Energie $U(T)$ vorliegt.²⁴ Zur Auswertung und Bestimmung der Ableitung und damit der spezifischen Wärme des Systems wurde innerhalb dieser Arbeit ein einfaches Konzept verfolgt (nach: Press u. a. 1992).

²⁴Im Falle einfacher kollektiver Systeme wäre ein analytischer Ausdruck denkbar.

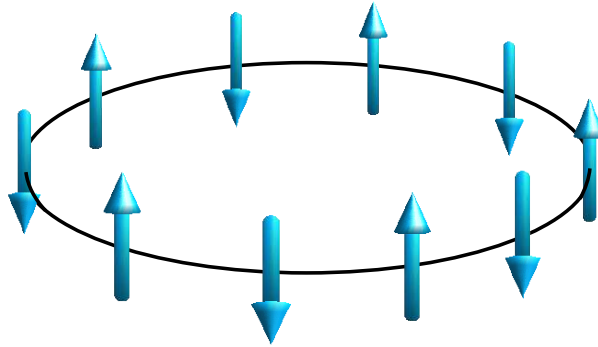


Abbildung 2: Klassische Vorstellung des Grundzustands eines antiferromagnetisch gekoppelten Spinrings mit $N = 10$ Spins s .

4. Anwendung der Spinwellentheorie

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte finite-size Spinwellentheorie soll nun auf Systeme angewendet werden, die sich zur Beschreibung magnetischer Moleküle eignen. In erster Linie soll durch den Vergleich der durch spinwellentheoretische Rechnungen gewonnenen Energiespektren mit solchen, die durch exakte numerische Diagonalisierung gewonnen wurden, abgeschätzt werden, welche Möglichkeiten die finite-size Spinwellentheorie zur Untersuchung der Eigenschaften magnetischer Moleküle bietet bzw. welchen Beschränkungen diese unterliegt. Inwiefern spielt die Größe des betrachteten Systems eine Rolle und welche Auswirkungen hat die Variation der Spinquantenzahl s der beteiligten Spins?

4.1. Antiferromagnetische Heisenberg-Spinringe

Die Zielsetzung dieser Arbeit legt es nahe, sich mit Heisenberg-Spinringen auseinander zu setzen. Sobald die Betrachtung magnetischer Moleküle im Zentrum des Interesses steht, bietet es sich an, zunächst Spinringe zu untersuchen. Spinringe stellen eine Klasse von magnetischen Molekülen dar, die bereits in umfassendem Maße Beachtung fanden. Sowohl Artikel um die populären "ferric-wheels" (Taft u. a. 1994; Waldmann 2001), als auch Betrachtungen von Systemen, in denen die Eisenionen durch z.B. Chrom- oder Lithiumionen als paramagnetische Zentren ersetzt wurden, tauchen immer wieder in den Literaturverzeichnissen auf. Die bisherigen Untersuchungen beschränkten sich nicht nur auf bipartite, sondern auch auf nicht-bipartite Systeme (Bärwinkel u. a. 2000a; Schnack 2000).

Antiferromagnetische Heisenberg-Spinringe werden durch einen Heisenberg-Hamiltonoperator mit isotroper Nächster-Nachbar-Wechselwirkung und periodischer Randbedingung der Form

$$\hat{H} = |J| \sum_i^N \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i+1} \quad (70)$$

beschrieben. Die periodische Randbedingung wird dadurch berücksichtigt, dass $\hat{\mathbf{s}}_{N+1} = \hat{\mathbf{s}}_1$ gelten soll. Da es sich um die Betrachtung antiferromagnetisch gekoppelter Spinringe handelt, ist das Vorzeichen der Kopplungskonstanten J wie in den vorangegangenen

Kapiteln negativ zu wählen.

Die Behandlung von Heisenberg-Spinringen innerhalb der finite-size Spinwellentheorie ist technisch gesehen relativ unkompliziert. Es handelt sich um die Betrachtung von Spinketten mit periodischen Randbedingungen. Bereits Takahashi hat für den ferromagnetischen Fall solche Spinketten betrachtet (Takahashi 1986), ja sogar seine Intention dazu, eine modifizierte Spinwellentheorie zu formulieren, auf diesem eindimensionalen System begründet. Die Formulierungen aus Kapitel 2 geben für $d = 1$ die analytischen Ausdrücke, die es ermöglichen, das Magnonen-Spektrum von Spinringen mit N Spins der Länge s zu untersuchen. Auch wenn analytische Ausdrücke vorliegen, so entstammen die in diesem Abschnitt angegebenen Ergebnisse jedoch größtenteils einem Computerprogramm, in dem die Ausführungen aus Kapitel 3 implementiert wurden.²⁵ Lediglich die Berechnungen für sehr große N wurden mittels Auswertung der analytischen Ausdrücke durchgeführt.

4.1.1. Eigenschaften des Spektrums gerader Heisenberg-Spinringe

Die Spinwellentheorie liefert nach Diagonalisierung des Hamiltonoperators direkt das 1-Magnonen-Spektrum des betrachteten Systems. Der Vorteil der Untersuchung von Heisenberg-Spinringen ist der, dass exakte numerische Diagonalisierungsverfahren das vollständige Energiespektrum einiger Systeme²⁶ verfügbar machen (Bärwinkel u. a. 2000a; Schnack 2000).

s	N				
	4	6	8	10	
$\frac{1}{2}$	0.457 (0.5)	0.438 (0.467)	0.433 (0.457)	0.431 (0.452)	$E_0/(NJ)$
	0.354 (1.0)	0.279 (0.685)	0.242 (0.523)	0.221 (0.423)	$\Delta E/ J $
1	1.449 (1.5)	1.398 (1.436)	1.381 (1.417)	1.374 (1.410)	$E_0/(NJ)$
	0.408 (1.0)	0.302 (0.721)	0.246 (0.594)	0.211 (0.525)	$\Delta E/ J $
$\frac{3}{2}$	2.946 (3.0)	2.858 (2.899)	2.829 (2.866)	2.816 (2.852)	$E_0/(NJ)$
	0.433 (1.0)	0.311 (0.706)	0.247 (0.559)	0.207 (0.469)	$\Delta E/ J $
2	4.944 (5.0)	4.819 (4.861)	4.777 (4.815)	4.757 (4.795)	$E_0/(NJ)$
	0.447 (1.0)	0.316 (0.697)	0.248 (0.546)	0.205 (0.453)	$\Delta E/ J $
$\frac{5}{2}$	7.443 (7.5)	7.280 (7.323)	7.226 (7.264)	7.201 (7.238)	$E_0/(NJ)$
	0.456 (-)	0.319 (-)	0.248 (-)	0.204 (-)	$\Delta E/ J $

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands für Spinringe mit verschiedenem N und s . Die Werte in Klammern sind aus exakter Diagonalisierung gewonnen.

Um die Möglichkeiten aufzuzeigen, die die Spinwellentheorie zur Untersuchung magnetischer Moleküle bietet, sollen Ergebnisse aus exakter numerischer Diagonalisierung²⁷

²⁵Die Ergebnisse stimmen natürlich mit denen aus den analytischen Ausdrücken gewonnenen überein.

²⁶solange der Hilbertraum des Systems nicht derart groß wird, dass er nicht mehr numerisch zu fassen ist

²⁷im Folgenden "exakte Diagonalisierung" genannt

4. Anwendung der Spinwellentheorie

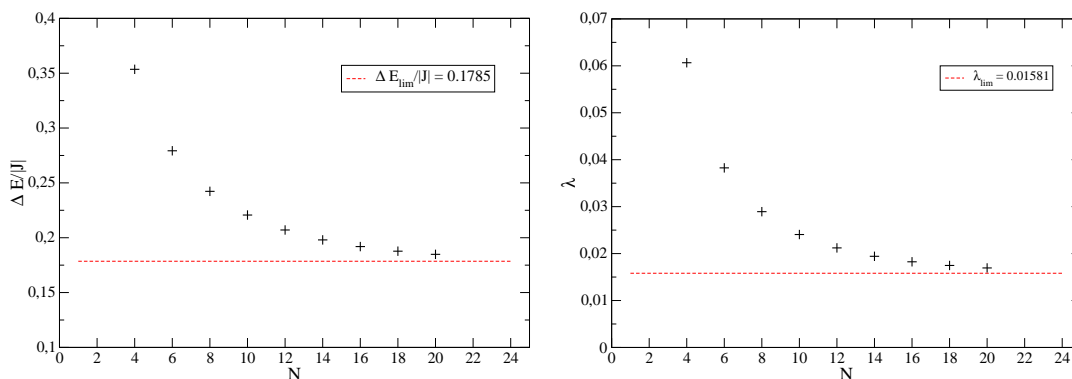


Abbildung 3: links: Energielücke $\Delta E/|J|$ zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand für einen Spinning mit $s = 1/2$ und wachsenden N . Die Werte konvergieren gegen eine endliche Energielücke von $\Delta E/|J| = 0,1785$. rechts: Lagrange-Multiplikatoren des Systems.

und finite-size Spinwellentheorie für $T = 0$ miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse der exakten Diagonalisierung dienen unter der experimentell gerechtfertigten Annahme, dass mögliche magnetische Moleküle durch das Heisenberg-Modell gut beschrieben werden können, als Referenz. Naturgemäß sind zwar Systeme, in denen das vollständige Spektrum bereits bekannt ist, für spinwellentheoretische Untersuchungen uninteressant, doch gerade die Möglichkeit dazu, die Ergebnisse der Spinwellentheorie in Relation zu denen aus exakter Diagonalisierung zu setzen, macht die Untersuchung bekannter Systeme sinnvoll.

Tabelle 1 gibt einige Eigenschaften des Spektrums verschiedener Spinringe an, die mittels linearer, finite-size Spinwellentheorie gewonnen wurden. Dabei wurden lediglich gerade Heisenberg-Spinringe betrachtet. Für ungerade Ringe, also nicht-bipartite Systeme, ist die Annahme des Néel-Zustandes als klassischer Grundzustand und damit als Ausgangspunkt der Spinwellentheorie offensichtlich falsch. Die Ergebnisse der exakten Diagonalisierung sind einem Artikel von Schnack entnommen (Schnack 2005).

Die Grundzustandsenergien der verschiedenen Systeme werden von der Spinwellentheorie unabhängig von der Spinquantenzahl s relativ gut angenähert. Die finite-size Spinwellentheorie unterschätzt die Grundzustandsenergie in allen Fällen. Es ist jedoch damit zu rechnen, dass Berechnungen, die über die Ordnung $1/s^0$ hinweg gehen, das Ergebnis verbessern.²⁸ Betrachtet man die prozentuale Abweichung vom Ergebnis der exakten Diagonalisierung, so zeichnet sich schon jetzt mit wachsendem s eine Verbesserung des Ergebnisses für die Grundzustandsenergie ab. Dies ist nicht verwunderlich, da die Spinwellentheorie eine Näherung in den Ordnungen von $1/s$ darstellt. Der Vergleich der Energielücke zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand schlägt jedoch fehl. Die Spinwellentheorie unterschätzt die Energielücke deutlich.

In Abbildung 4 sind die mit Hilfe der finite-size Spinwellentheorie ermittelten Grundzustandsenergien für die in Tabelle 1 aufgeführten Systeme im Übergang zu sehr großen N dargestellt. Zusätzlich wurden die aus den Werten der exakten Diagonalisierung extrapolierten Grundzustandsenergien für den Übergang $N \rightarrow \infty$ eingetragen (aus: Schnack

²⁸Insbesondere zeigt sich bei Takahashi (1989), dass im Falle des 4×4 Quadratgitters für $N = 16$ Spins mit $s = 1/2$ die Werte exakter Diagonalisierung durch Berechnungen in der nächsten Ordnung von $1/s$ deutlich besser angenähert werden können.

4. Anwendung der Spinwellentheorie

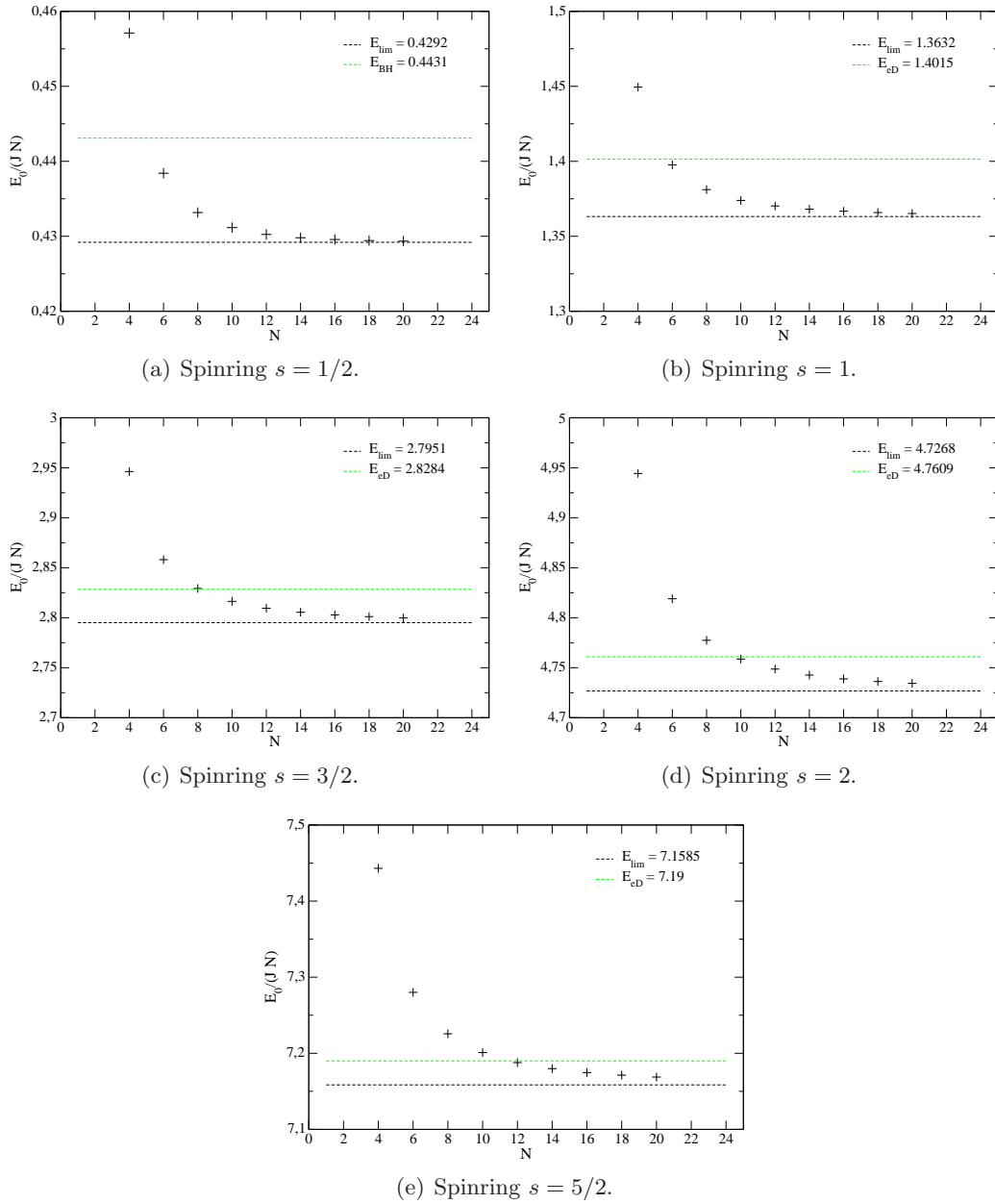


Abbildung 4: Grundzustandsenergie $E_0/(NJ)$ aus linearer, finite-size Spinwellentheorie für verschiedene Spinringe. E_{lim} ist der Grenzwert der Energie beim Übergang zu sehr großen N . E_{eD} der aus den Ergebnissen exakter Diagonalisierung extrapolierte Wert im Übergang $N \rightarrow \infty$. E_{BH} ist der von Bethe und Hulthén angegebene Wert der Grundzustandsenergie für eine unendliche Spinkette $s = 1/2$.

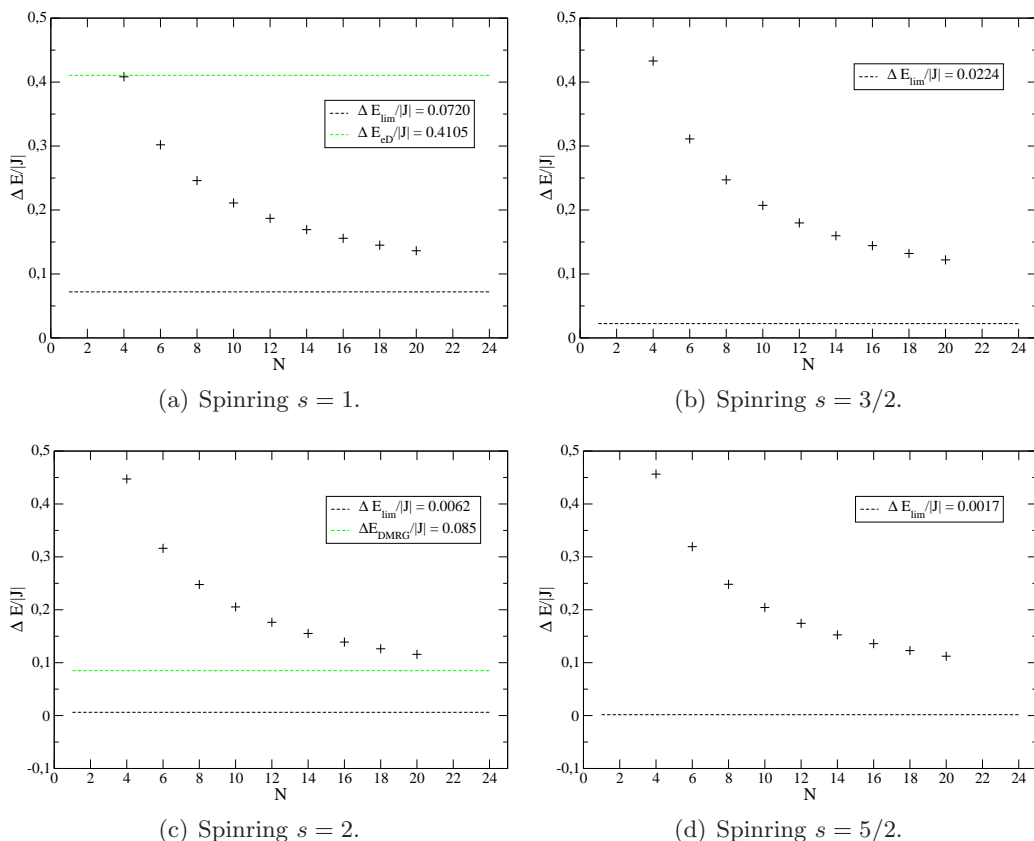


Abbildung 5: Energielücke $\Delta E/|J|$ zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand für Spinringe mit verschiedenen s und wachsenden N . Die Werte $\Delta E_{\text{lim}}/|J|$ sind die Energielücken beim Übergang zu sehr großen N . $\Delta E_{\text{ED}}/|J|$ resultiert aus extrapolierten Werten exakter Diagonalisierung (aus: Schnack 2000). $\Delta E_{\text{DMRG}}/|J|$ wurde mittels einer DMRG-Technik berechnet (aus: Schollwöck u. a. 1996).

2000). Da im Falle einer Spinkette mit $s = 1/2$ und $N \rightarrow \infty$ ein analytisch exakter Wert für die Grundzustandsenergie E_0 vorliegt (Bethe 1931; Hulthén 1938) und ebenfalls algebraische Aussagen über die Energielücke getroffen wurden (Haldane 1983a, b), bietet es sich an, dieses System näher zu betrachten.

Wie in Abbildung 4(a) zu sehen, ergibt sich für sehr große N ein Wert für die Grundzustandsenergie, der gegen $E_0/(JN) = 0.4292$ läuft.²⁹ Der analytisch exakte Wert wird von Bethe und Hulthén als $E_0/(JN) = \ln 2 - \frac{1}{4} = 0.4431$ angegeben und durch Extrapolation der Werte aus exakter Diagonalisierung bestätigt. Die Energielücke bleibt beim Übergang zu sehr großen N endlich und nimmt, wie in Abbildung 3 zu sehen, einen Wert von $\Delta E/|J| = 0.1785$ an. Nach Haldane existiert beim Übergang $N \rightarrow \infty$ für Ketten halbzahliger Spins jedoch keine Energielücke. Die finite-size Spinwellentheorie steht demnach für den Fall einer halbzahligen Spinquantenzahl s und $N \rightarrow \infty$ im Kontrast zu den Aussagen von Haldane.

Abbildung 5 zeigt den Verlauf der Energielücke für den Übergang zu sehr großen N für Spinringe mit $s = 1, 3/2, 2, 5/2$. Im Falle einer ganzzahligen Spinquantenzahl wird im Vergleich zu den Referenzwerten der Energielücke deutlich, dass die finite-size Spin-

²⁹dem Verlauf der numerischen Werte folgend für $N = 10000$

wellentheorie in einer Dimension die Energielücke bei Weitem unterschätzt. Gleichzeitig erkennt man, dass eine Unterscheidung zwischen Systemen halbzahliger und ganzzahliger Spinquantenzahlen s nicht möglich ist. Innerhalb der Spinwellentheorie stellt die Spinquantenzahl lediglich einen Parameter dar, dessen Variation keinen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Systems nimmt. Demnach ist es nicht verwunderlich, dass die Spinwellentheorie eine Unterscheidung zwischen halb- und ganzzahligen Spins offensichtlich nicht leistet.

4.1.2. Spezifische Wärme und innere Energie im antiferromagnetischen Heisenberg-Spinring

Die Betrachtungen des vorangegangenen Abschnittes haben gezeigt, dass die finite-size Spinwellentheorie eine Unterscheidung zwischen halb- und ganzzahligen Spins nicht leistet. Mit dieser Beobachtung geht einher, dass im Falle einer halbzahligen Spinquantenzahl s beim Übergang $N \rightarrow \infty$ entgegen den algebraischen Aussagen Haldanes eine Energielücke im Energiespektrum vorhanden ist.

Trotzdem wird zumindest die innere Energie im Grundzustand bei $T = 0$ von der Spinwellentheorie gut genähert. Es bleibt demnach interessant, die thermodynamischen Eigenschaften eines Spinrings zu untersuchen. Im Folgenden werden die innere Energie $U(T)$ und die spezifische Wärme $C(T)$ betrachtet.

Als zu untersuchendes System wird ein Spinring mit $N = 8$ Spins s gewählt. Dieses System kann bis $s = 2$ unter Berücksichtigung des kompletten Energiespektrums exakt numerisch diagonalisiert werden und stellt aufgrund seiner Größe, d.h. der Anzahl der beteiligten Spins, den Bezug zu experimentell untersuchten, magnetischen Molekülen her. Beim Vergleich der Werte aus Spinwellentheorie und exakter Diagonalisierung ist zu erwarten, dass die thermodynamischen Größen der finite-size Spinwellentheorie ab einer Temperatur T_{Grenz} zunehmend von den Ergebnissen der exakten Diagonalisierung abweichen. Einerseits werden bei steigender Temperatur im SWT-Spektrum³⁰ Zustände besetzt, die im tatsächlichen Spektrum nicht auftreten. Andererseits fehlen im SWT-Spektrum Zustände, die im tatsächlichen Spektrum vorhanden sind. Weiterhin sollte sich das Ergebnis der Spinwellentheorie aufgrund der Tatsache, dass diese in den Ordnungen von $1/s$ beschrieben wird, mit zunehmendem s dem exakten Wert annähern.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen sowohl die innere Energie $U(T)$ als auch die spezifische Wärme $C(T)$ für Achter-Spinringe bis $s = 2$. Im Falle $s = 1/2$ beschreibt die finite-size Spinwellentheorie den Verlauf der inneren Energie gut, jedoch ohne ausreichende Übereinstimmung. Dies spiegelt sich darin wieder, dass die Kurve der spezifischen Wärme als Einhüllende für die Kurve aus den exakten Werten fungiert. Mit wachsendem s zeichnet sich eine Zunahme der Genauigkeit ab. Bereits im Falle $s = 1$ lässt sich T_{Grenz} , d.h. die Temperatur, bis zu der beide Techniken in verträglichem Maße übereinstimmen, auf ungefähr $T_{\text{Grenz}} \approx 0.5 |J|$ bestimmen. Für $s = 3/2$ kann weiterhin $T_{\text{Grenz}} \approx 0.8 |J|$ angenommen werden. Für den Fall $s = 2$ zeichnet sich eine Grenztemperatur von $T_{\text{Grenz}} \approx 1 |J|$ ab. Ab der beschriebenen Temperatur T_{Grenz} entspricht der Verlauf der mit Hilfe der Spinwellentheorie ermittelten Kurven nicht mehr denen aus exakter Diagonalisierung. Die aus der Spinwellentheorie gewonnenen Kurven sind flacher und breiter, d.h. bilden für $T > T_{\text{Grenz}}$ eine obere Grenze bzw. eine Einhüllende.

³⁰mit Hilfe der Spinwellentheorie ermitteltes Energiespektrum

Die erwarteten Ergebnisse eines Vergleichs thermodynamischer Größen aus Spinwellentheorie und exakter Diagonalisierung im Heisenberg-Spinring werden bestätigt. Zum einen existiert ein Temperaturbereich, in dem die Techniken ausreichend übereinstimmen, zum anderen wächst dieser mit zunehmender Spinquantenzahl s .

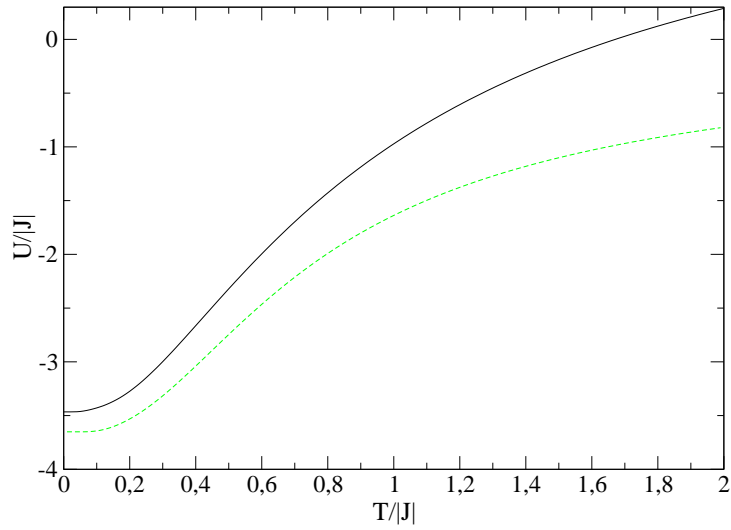
4.1.3. Zusammenfassung

Die finite-size Spinwellentheorie in ihrer Anwendung auf quasi-eindimensionale Spinsysteme wie Spinringe liefert in einem mit s wachsenden Temperaturbereich quantitativ brauchbare Näherungen der Ergebnisse für die Grundzustandsenergie und die spezifische Wärme. Die relative Abweichung der Grundzustandsenergie pro Spin bei $T = 0$ liegt im Bereich von 10^{-2} und damit im einstelligen Prozentbereich. Die Genauigkeit der Näherung nimmt bei festem N mit wachsendem s bis zu einer von der Spinquantenzahl der beteiligten Spins abhängigen Grenztemperatur zu. Inwieweit sich die Näherung durch Hinzunahme weiterer Ordnungen von $1/s$ innerhalb der Transformation von Holstein und Primakoff und der Wechselwirkungen zwischen den Spinwellenanregungen verbessern lässt, ist fraglich. Zumindest im Fall einfacher Spinsysteme wurde eine Verbesserung der Ergebnisse der konventionellen Spinwellentheorie in einem Vergleich mit exakten Ergebnissen von verschiedenen Autoren festgestellt (vgl. Kubo 1952; Oguchi 1960; Ivanov u. Sen 2004).

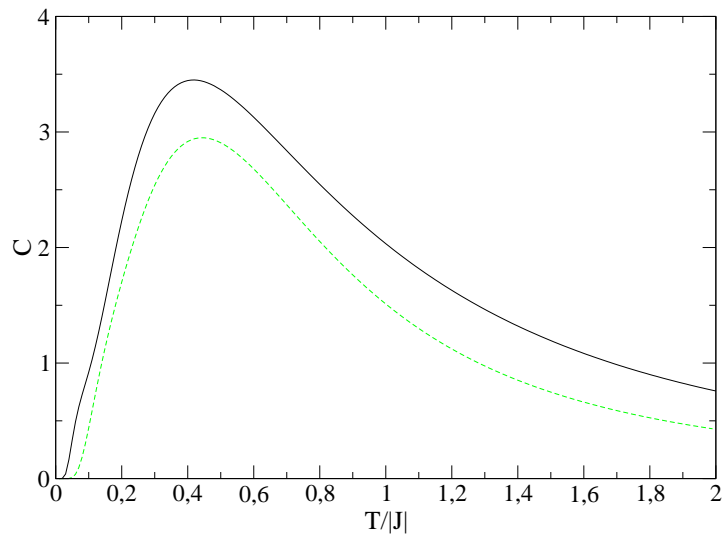
Ein Vergleich der innerhalb der Spinwellentheorie auftretenden Energielücke mit der aus exakter Diagonalisierung lässt sich nur schwer durchführen. Die Abweichung des Ergebnisses der Spinwellentheorie vom Ergebnis der exakten Diagonalisierung ist qualitativ gesehen beträchtlich. Ein Problem bleibt zudem der Übergang der finite-size Spinwellentheorie für $N \rightarrow \infty$ in die konventionelle Spinwellentheorie. Im eindimensionalen Fall mit halbzahligem s erhält die finite-size Spinwellentheorie für den Übergang zu sehr großen N die Energielücke im Energiespektrum des Systems. Dies steht im Widerspruch zu Haldanes Aussagen über das Verschwinden der Energielücke in einer eindimensionalen Spinkette mit halbzahligen Spins $s = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$

Es bedarf also im eindimensionalen Fall einer reflektierten Anwendung der finite-size Spinwellentheorie.³¹ Eine Verbesserung der Theorie, so dass im Falle einer halbzahligen Spinquantenzahl der beteiligten Spins beim Übergang $N \rightarrow \infty$ die Energielücke verschwindet, wäre wünschenswert.

³¹Dies ist insbesondere im Fall der kleinstmöglichen Spinquantenzahl $s = 1/2$ zu beachten.

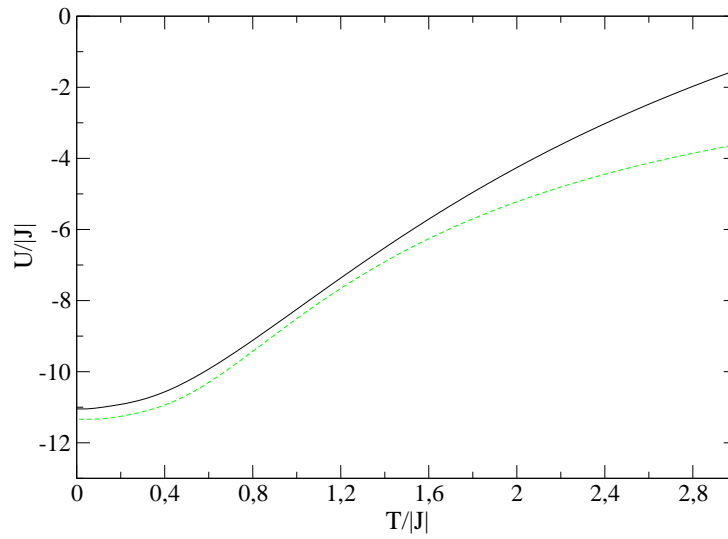


(a) Innere Energie $s = 1/2$.

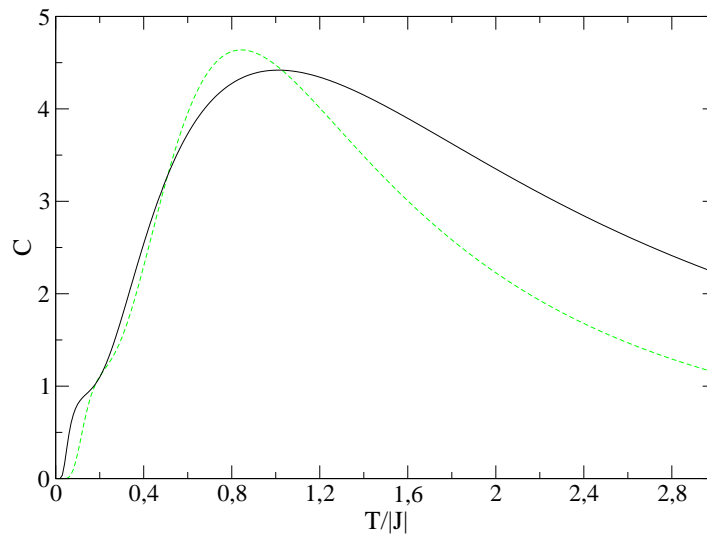


(b) Spezifische Wärme $s = 1/2$.

Abbildung 6: Innere Energie $U(T)$ und spezifische Wärme $C(T)$ eines Spinrings mit $N = 8$ und $s = 1/2$. Die durchgezogenen Linien beschreiben die mittels finite-size Spinwellentheorie gewonnenen Werte. Die gestrichelten Linien ergeben sich aus exakter Diagonalisierung und sind zum Vergleich angegeben.

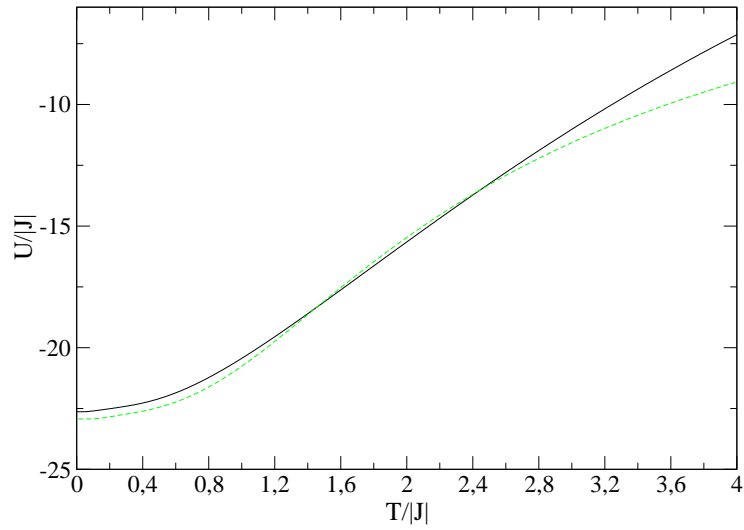


(a) Innere Energie $s = 1$.

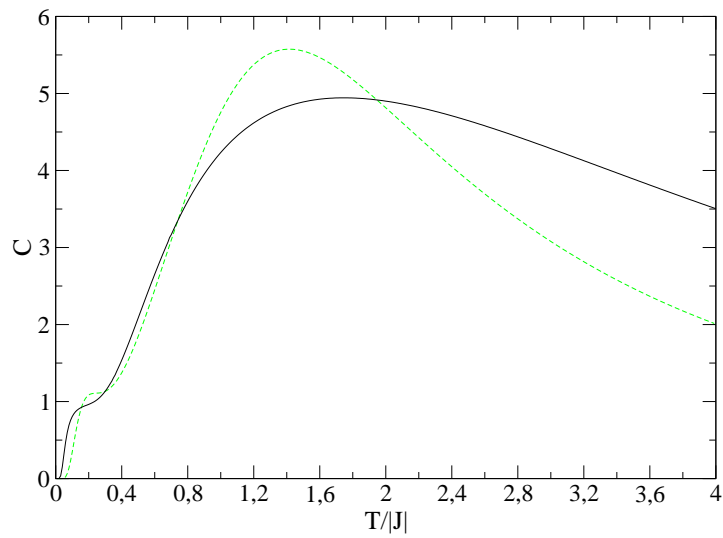


(b) Spezifische Wärme $s = 1$.

Abbildung 7: Innere Energie $U(T)$ und spezifische Wärme $C(T)$ eines Spirrings mit $N = 8$ und $s = 1$. Die durchgezogenen Linien beschreiben die mittels finite-size Spinwellentheorie gewonnenen Werte. Die gestrichelten Linien ergeben sich aus exakter Diagonalisierung und sind zum Vergleich angegeben.

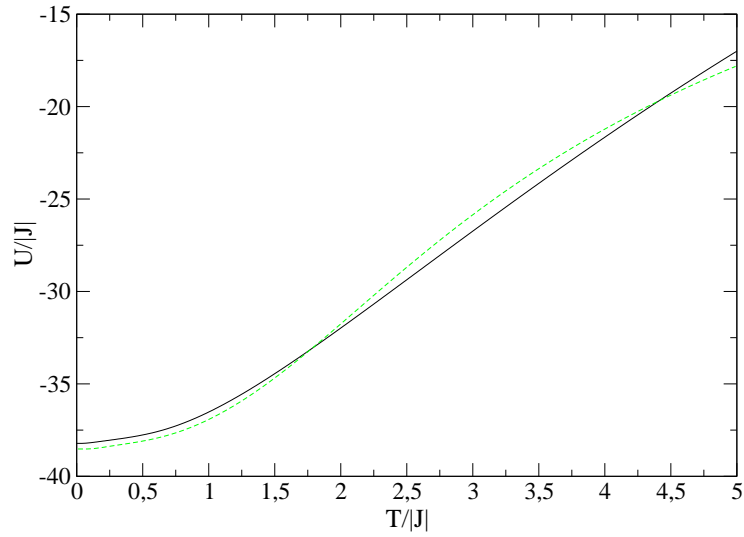


(a) Innere Energie $s = 3/2$.

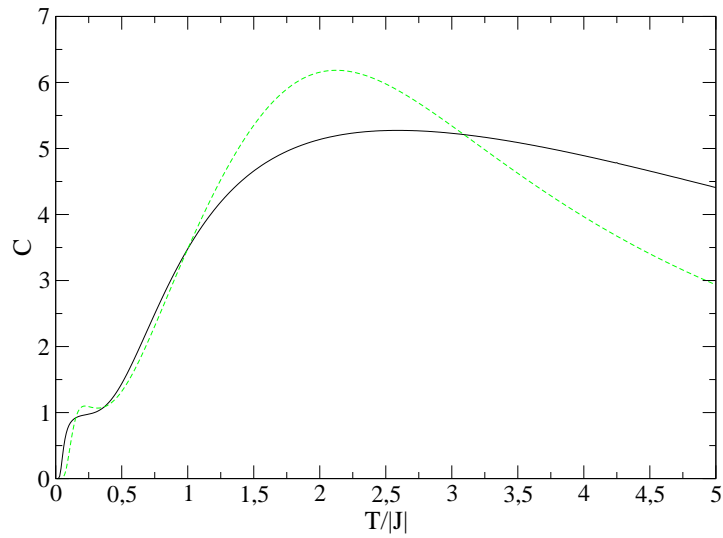


(b) Spezifische Wärme $s = 3/2$.

Abbildung 8: Innere Energie $U(T)$ und spezifische Wärme $C(T)$ eines Spinrings mit $N = 8$ und $s = 3/2$. Die durchgezogenen Linien beschreiben die mittels finite-size Spinwellentheorie gewonnenen Werte. Die gestrichelten Linien ergeben sich aus exakter Diagonalisierung und sind zum Vergleich angegeben.



(a) Innere Energie $s = 2$.



(b) Spezifische Wärme $s = 2$.

Abbildung 9: Innere Energie $U(T)$ und spezifische Wärme $C(T)$ eines Spirrings mit $N = 8$ und $s = 2$. Die durchgezogenen Linien beschreiben die mittels finite-size Spinwellentheorie gewonnenen Werte. Die gestrichelten Linien ergeben sich aus exakter Diagonalisierung und sind zum Vergleich angegeben.

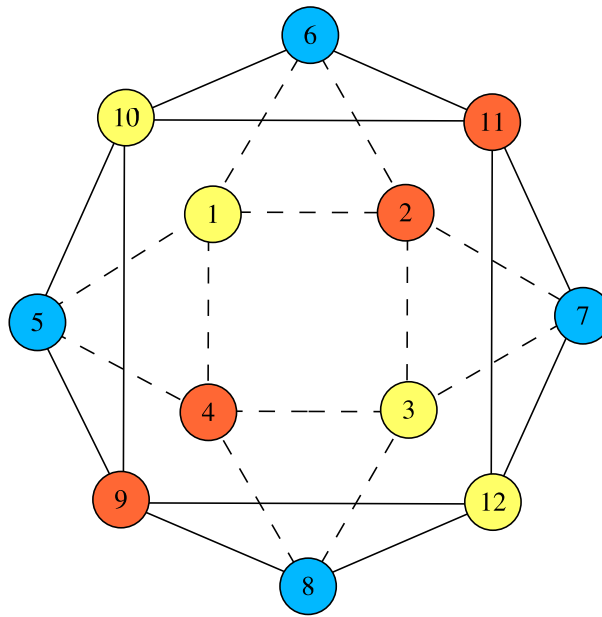


Abbildung 10: Darstellung des Kuboktaeders mit tripartitierter Einfärbung.

4.2. Der Kuboktaeder

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf bipartite Heisenberg-Spinringe. Die finite-size Spinwellentheorie soll nun aber auf ein komplexeres System, das zur Beschreibung magnetischer Moleküle geeignet ist, angewandt werden. Ein solches System, in dem ein Vergleich zwischen Ergebnissen der Spinwellentheorie und exakter Diagonalisierung möglich ist, ist der Kuboktaeder. Sechs Quadrate und acht gleichseitige Dreiecke bilden die Oberfläche dieses sogenannten Archimedes-Körpers. Die Größe des Hilbert-Raumes und der daraus resultierende Rechenaufwand im Zuge der exakten Diagonalisierung des Hamiltonoperators dieses Systems ist numerisch - zumindest für $s = 1/2$ und $s = 1$ - ohne Weiteres zu fassen, so dass das komplette Energiespektrum des Kuboktaeders und damit auch thermodynamische Größen wie z.B. die spez. Wärme $C(T)$ zur Verfügung stehen.

Aus magnetischer Sicht besetzen zwölf Spins s die Ecken des Kuboktaeders. Das System wird nach Voraussetzung durch den bekannten Heisenberg Hamiltonian

$$\hat{H} = \frac{1}{2}|J| \sum_{\langle i|j \rangle} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j \quad (71)$$

mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung und isotroper, antiferromagnetischer Kopplung J beschrieben. Es lassen sich drei Untergitter definieren, auf denen die Spins im klassischen Grundzustand in dieselbe Richtung weisen. Insgesamt handelt es sich beim klassischen Grundzustand dieses Systems um einen koplanaren 120° -Zustand, d.h., dass klassische Spins auf verschiedenen Untergittern im Grundzustand innerhalb einer Ebene liegen und einen Winkel von 120° einschließen. Der Kuboktaeder stellt also ein frustriertes Spinsystem dar. Abbildung 10 zeigt eine Skizze des hier behandelten Systems. Die ein-

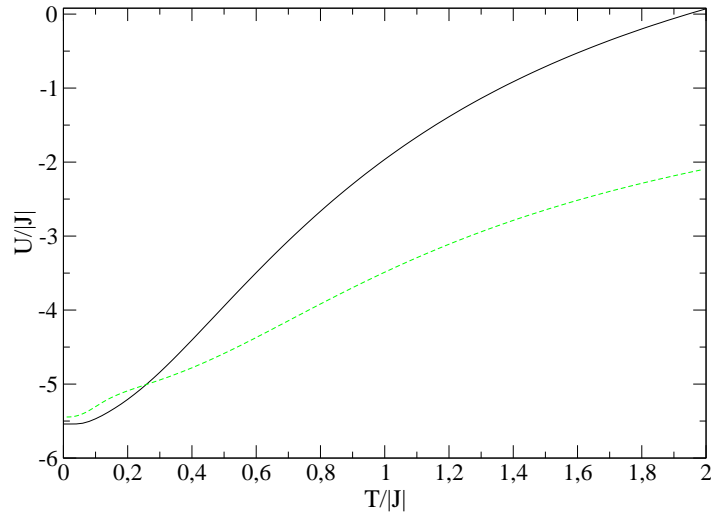


Abbildung 11: Vergleich der Inneren Energie $U(T)/|J|$ im Grundzustand des Kuboktaeders mit 12 Spins $s = 1/2$ (durchgezogene Linie: finite-size Spinwellentheorie, gestrichelte Linie: exakte Diagonalisierung).

zelenen Spins wurden durchnummeriert und in tripartiter Einfärbung dargestellt, d.h. dass Spinpositionen desselben Untergitters einheitlich eingefärbt wurden. Zur Synthetisierung eines magnetischen Moleküls, das durch einen Heisenberg-Hamiltonoperator auf einem Kuboktaeder beschrieben werden kann, also als experimentelle Grundlage zu den hier behandelten Untersuchung gesehen werden kann, sei auf einen Artikel von Blake u. a. verwiesen (Blake u. a. 1997). Leider liegen zur Zeit keine Messdaten vor, die als experimentell ermittelte Vergleichswerte dienen könnten.

Im Folgenden soll analog zu den Betrachtungen der Spinringe zunächst die innere Energie für tiefe Temperaturen T untersucht werden. Das sich aus der Spinwellentheorie ergebende Spektrum des Kuboktaeders lässt weiterhin den Vergleich der spezifischen Wärme des Systems mit Ergebnissen der exakten Diagonalisierung zu.

4.2.1. Eigenschaften des Energiespektrums für tiefe Temperaturen

Das Verfahren der exakten Diagonalisierung liefert im Fall $s = 1/2$ für die Energie pro Spin im Grundzustand des Kuboktaeders bei $T = 0$ einen Wert von $E_{\text{eD}}/(NJ) = 0.45374$. Aus der finite-size Spinwellentheorie erhält man für diesen Fall die Grundzustandsenergie $E_{\text{SWT}}/(NJ) = 0.46162$. Die relative Abweichung ergibt sich zu $|E_{\text{eD}} - E_{\text{SWT}}|/E_{\text{eD}} \approx 1.7\%$ und liegt in einem annehmbaren Bereich.³² Die Energielücke zum ersten angeregten Zustand wird für $s = 1/2$ mittels Spinwellentheorie zu $\Delta E_{\text{SWT}}/|J| = 0.29669$ bestimmt. Ein Vergleich mit dem Wert aus exakter Diagonalisierung $\Delta E_{\text{eD}}/|J| = 0.11648$ zeigt analog zu den Betrachtungen im Spinring eine deutliche Abweichung, die darauf hinweist, dass ein Vergleich der Energielücke auf diese Weise nicht sinnvoll bzw.

³²annehmbare insofern, dass ein Vergleich thermodynamischer Größen noch sinnvoll erscheint

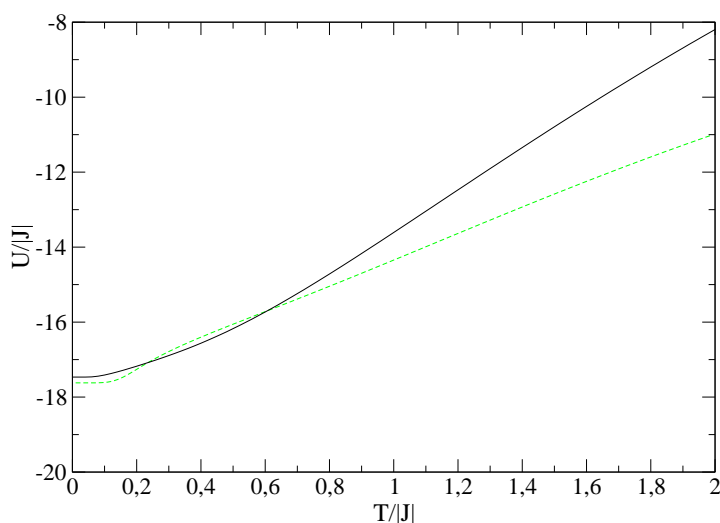


Abbildung 12: Vergleich der Inneren Energie $U(T)/|J|$ im Grundzustand des Kuboktaeders mit 12 Spins $s = 1$ (durchgezogene Linie: finite-size Spinwellentheorie, gestrichelte Linie: exakte Diagonalisierung).

unzulässig ist.³³

Im Fall $s = 1$ ergibt ein Vergleich der Grundzustandsenergien für $T = 0$ eine relative Abweichung von $|E_{\text{eD}} - E_{\text{SWT}}|/E_{\text{eD}} = |1.46840 - 1.45559|/1.46840 \approx 0.9\%$. Es wird deutlich, dass sich zumindest für $T = 0$ mit wachsender Spinquantenahl s die Werte der Grundzustandsenergie aus Spinwellentheorie und exakter Diagonalisierung annähern.

Die Abbildungen 11 und 12 zeigen den Verlauf der inneren Energie $U(T)$ für den Kuboktaeder mit $s = 1/2$ und $s = 1$. Es ist bereits zu erkennen, dass der Temperaturbereich, in dem die Ergebnisse der betrachteten Techniken in einem annehmbaren Rahmen übereinstimmen, - wenn überhaupt vorhanden - sehr klein ist. Für höhere Temperaturen bilden die Kurven der Spinwellentheorie analog zu denen im Spinring eine obere Grenze der inneren Energie. Für die Grenztemperatur T_{Grenz} , ab der die Ergebnisse beider Techniken zur Beschreibung magnetischer Moleküle zunehmend voneinander abweichen, gilt in grober Näherung sowohl für $s = 1/2$ als auch $s = 1$ die Abschätzung $T_{\text{Grenz}} < 0.1 |J|$.

4.2.2. Spezifische Wärme im Kuboktaeder

In Abbildung 14 ist die spezifische Wärme $C(T)$ des Kuboktaeders für $s = 1/2$ und $s = 1$ aufgetragen. Der Vergleich zu den Ergebnissen aus exakter Diagonalisierung zeigt, dass im Falle $s = 1/2$ kaum eine Übereinstimmung der Ergebnisse beider Techniken festzustellen ist. Lediglich im Bereich bis $T = 0.05 |J|$ beschreibt die Spinwellentheorie den Verlauf der spezifischen Wärme in ähnlicher Weise wie es die exakten Ergebnisse tun. Für $s = 1$ ist dieser Temperaturbereich etwas größer. Trotzdem weichen die Ergebnisse der finite-size Spinwellentheorie bereits ab einer Temperatur von $T = 0.1 |J|$ von den

³³Es stellt sich die Frage, welche Zustände miteinander verglichen werden müssen, so dass ein sinnvoller Vergleich stattfinden kann.

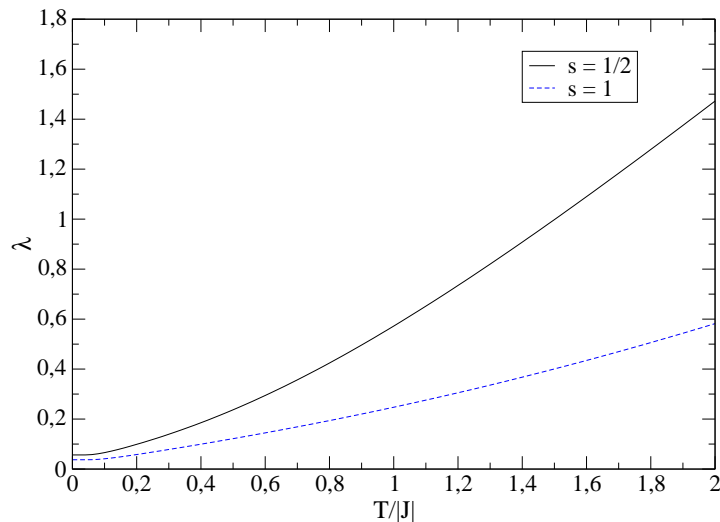


Abbildung 13: Lagrange-Multiplier im Kuboktaeder für Temperaturen bis $T = 2|J|$.

exakten Ergebnissen ab.

Grundsätzlich vermag es die finite-size Spinwellentheorie nicht, den Schottky-Peak innerhalb der spezifischen Wärme korrekt zu beschreiben. In dem Bereich, in dem in der Kurve der spezifischen Wärme, die aus den Ergebnissen der exakten Diagonalisierung gewonnen wurde, dieser Peak zu sehen ist, liegt innerhalb der Ergebnisse der Spinwellentheorie lediglich eine Schulter am Verlauf der Kurve vor. Diese Schulter prägt sich mit zunehmender Spinquantenzahl s der beteiligten Spins mehr und mehr aus, geht aber nicht in ein lokales Extremum über. Für größere Temperaturen überschätzt die Spinwellentheorie die spezifische Wärme.

In Abbildung 15(a) ist das vollständige Spektrum des Kuboktaeders mit $s = 1/2$ zu sehen. Der Ausschnitt 15(b) zeigt die tiefliegenden Niveaus des Spektrums. Es ist zu erkennen, dass tiefliegende Singletts³⁴ ($S = 0$) das Tieftemperaturverhalten im Kuboktaeder bestimmen. Die zur Berechnung thermodynamischer Größen berücksichtigten Spinanregungen³⁵ sind ihrerseits jedoch Unterräumen mit $M \neq 0$ zuzuordnen, beschreiben also keinesfalls Zustände mit $S = 0$. Das Auftreten der tiefliegenden Singletts, die innerhalb der Spinwellentheorie nicht existieren, erklärt das frühzeitige Abweichen von den Werten der exakten Diagonalisierung im Kuboktaeder.

Zum Vergleich ist in 15(a) das vollständige Spektrum eines Achter-Spinrings mit $s = 1$ angegeben. Insbesondere in 15(b) ist zu erkennen, dass das Tieftemperaturverhalten in erster Linie nicht von Singlett-Zuständen sondern von ($S = 1$)-Zuständen bestimmt wird, die die finite-size Spinwellentheorie ihrerseits liefern kann.

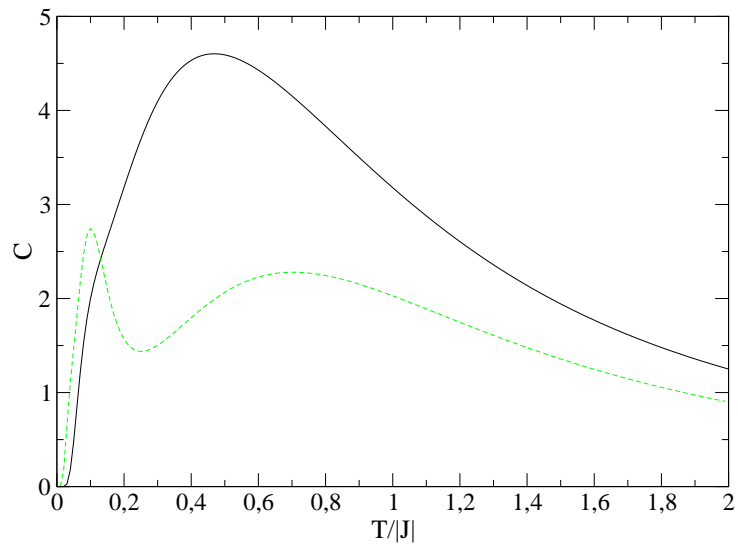
³⁴energetisch unterhalb der ($S = 1$)-Zustände angesiedelt

³⁵Magnonen

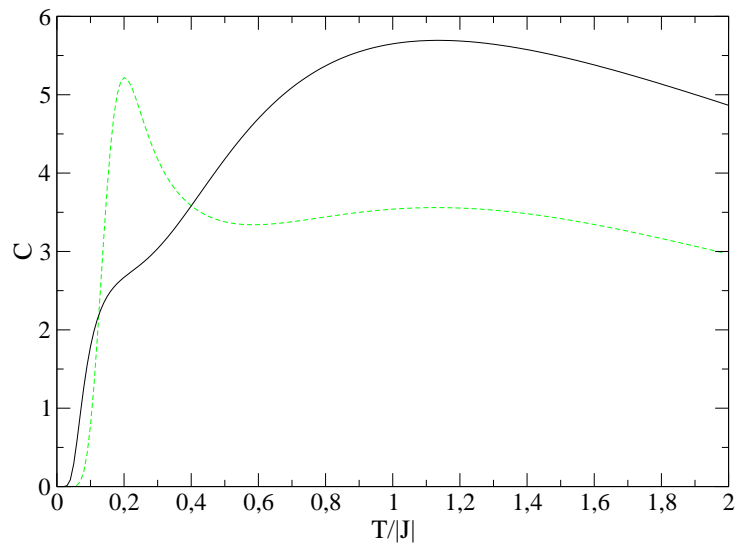
4.2.3. Zusammenfassung

Es fällt schwer, die Möglichkeiten, die die finite-size Spinwellentheorie zur Untersuchung quasi-zweidimensionaler Spinsysteme und damit komplexer, magnetischer Moleküle bietet, in ihrer Güte zu beurteilen. Die Untersuchung des Kuboktaeders in den Fällen $s = 1/2$ und $s = 1$ hat gezeigt, dass bei kleinen Spinquantenzahlen s der beteiligten Spins die Ergebnisse der finite-size Spinwellentheorie in ihrer Gesamtheit erheblich von denen der exakten Diagonalisierung abweichen. Der Temperaturbereich, in dem die Spinwellentheorie die Ergebnisse der exakten Diagonalisierung nachzeichnet, ist sehr klein. Obwohl für wachsende s dieser Temperaturbereich größer wird, stellt sich die Frage inwiefern z.B. die Näherung der spezifischen Wärme bei weiterhin wachsendem s eine Verbesserung erfährt. Der Schottky-Peak, der in den Ergebnissen der exakten Diagonalisierung ersichtlich wird, tritt innerhalb der Spinwellentheorie nur als Schulter der Kurve der spezifischen Wärme auf. Diese Schulter prägt sich mit wachsendem s zunehmend aus, geht aber nicht in ein lokales Extremum über. In dem in dieser Arbeit behandelten Heisenberg-Modell mit isotroper Nächster-Nachbar-Wechselwirkung weicht die finite-size Spinwellentheorie im Kuboktaeder bereits für Temperaturen $T < 0.1 |J|$ von einer exakten Behandlung des Heisenberg-Modells ab.

Zur Erklärung wurde die Rolle der tiefliegenden Singletts im Energiespektrum des Kuboktaeders diskutiert. Diese Singletts existieren innerhalb der Spinwellentheorie nicht, da Magnonen Zuständen mit magnetischen Quantenzahlen $M \neq 0$ zuzuordnen sind.

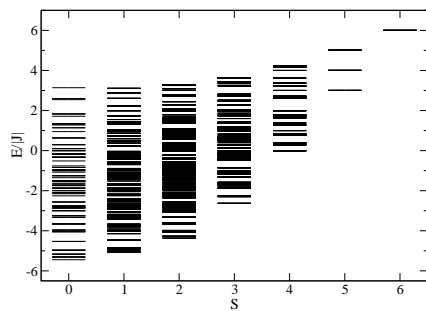


(a) $s = 1/2$.

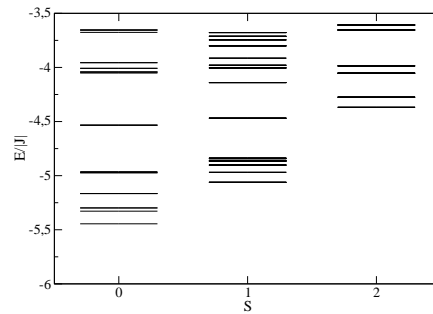


(b) $s = 1$.

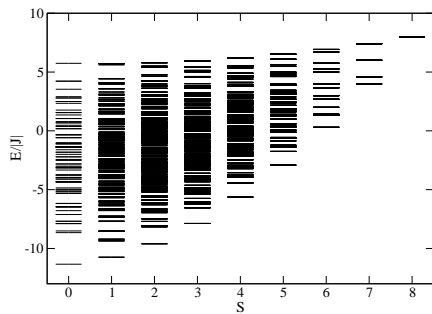
Abbildung 14: Spezifische Wärme $C(T)$ eines Kuboktaeders für $s = 1/2$ und $s = 1$ (durchgezogene Linie: finite-size Spinwellentheorie, gestrichelte Linie: exakte Diagonalisierung).



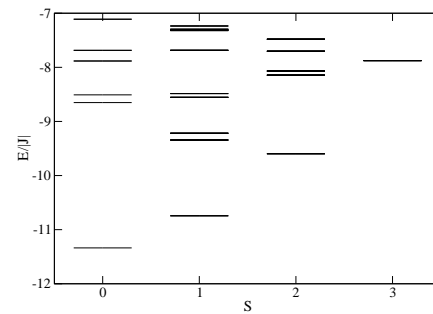
(a) Vollständiges Energiespektrum des Kuboktaeders mit $s = 1/2$.



(b) Ausschnitt der tiefliegenden Niveaus im Spektrum des Kuboktaeders mit $s = 1/2$.



(c) Vollständiges Energiespektrum eines Achter-Spinrings mit $s = 1$.



(d) Ausschnitt der tiefliegenden Niveaus im Spektrum eines Achter-Spinrings mit $s = 1$.

Abbildung 15: Energiespektrum des Kuboktaeders und eines Achter-Spinrings aus exakter Diagonalisierung aufgetragen über der Gesamtspinquantenzahl S .

5. Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine modifizierte Spinwellentheorie eingeführt, die die Betrachtung hochsymmetrischer, magnetischer Moleküle ermöglicht hat. Diese finite-size Spinwellentheorie wurde auf zwei Beispielsysteme angewendet, um durch einen Vergleich mit Ergebnissen aus exakter Diagonalisierung die Möglichkeiten, die die Spinwellentheorie bei der Untersuchung magnetischer Moleküle bietet, abschätzen zu können. Es wurden zum einen gerade, antiferromagnetische Heisenberg-Spinringe mit variierender Anzahl partizipierender Spins bzw. variierender Spinquantenzahl untersucht, zum anderen wurde das quasi-zweidimensionale System eines Kuboktaeders betrachtet. Durch die Auswahl dieser Systeme wurde die Spinwellentheorie sowohl auf ein frustriertes als auch auf ein nicht-frustriertes System angewendet.

Entgegen der ursprünglichen Vermutung, dass die Anwendung im zweidimensionalen Fall genauere Ergebnisse liefern müsse, lässt sich aus den Betrachtungen in Kapitel 4 schlussfolgern, dass die finite-size Spinwellentheorie in der vorgestellten Form lediglich für gerade Heisenberg-Spinringe mit einer endlichen Anzahl an Spins brauchbare Ergebnisse erzeugt. Obwohl die Spinwellentheorie in der Anwendung auf quasi-eindimensionale Systeme beim Übergang $N \rightarrow \infty$ für halbzahlige Spinquantenzahlen eine Energielücke erhält und somit reflektiert einzusetzen ist, sind die erzielten Ergebnisse für endliche Systeme gut. Zudem zeichnet sich die erwartete Verbesserung der Näherung mit wachsender Spinquantenzahl insbesondere für den antiferromagnetischen Achter-Spinring ab. Die Betrachtung des Kuboktaeders zeigt, dass dieses System mittels Spinwellentheorie nur in ungenügendem Maße untersucht werden kann. Die Ergebnisse der Spinwellentheorie weichen schon bei sehr niedrigen Temperaturen deutlich von den Ergebnissen aus exakter Diagonalisierung ab. Dieses Verhalten ist sowohl im Falle $s = 1/2$ als auch im Falle $s = 1$ ersichtlich. Als Grund für das deutliche Abweichen der Ergebnisse im Kuboktaeder wurden die im Energiespektrum des Kuboktaeders vorliegenden tiefliegenden Singletts genannt, die innerhalb der Spinwellentheorie nicht existieren.

Die Tatsache, dass die finite-size Spinwellentheorie in ihrer Anwendung auf den Kuboktaeder nur unzulängliche Resultate geliefert hat, legt den Schluss nahe, die Möglichkeiten zur Untersuchung magnetischer Moleküle mittels Spinwellentheorie in der vorgestellten Form als beschränkt zu betrachten. Es bleibt zu untersuchen, inwieweit die Hinzunahme weiterer Ordnungen in $1/s$, also die Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Spinwellen, die Ergebnisse verbessert. Weiterhin sollte der Einfluss verschiedener Anisotropien untersucht werden. Letztlich ist die Modellierung und Untersuchung magnetischer Moleküle in einem äußeren Magnetfeld durch die finite-size Spinwellentheorie als ein Ziel weiterer Entwicklungen zu sehen.

A. Erwartungswerte bosonischer Operatorenpaare unter Kenntnis der Bogoliubov-Matrix

Sofern die Bogoliubov-Matrix gefunden ist, die neue Operatoren gemäß (51) definiert, d.h. insbesondere die zu transformierenden Operatoren in einem Vektor der Form \vec{X} vorliegen, lassen sich sämtliche Erwartungswerte bosonischer Operatorenpaare im Grundzustand des Systems mit Hilfe der Transformationsmatrix Q bestimmen. Zunächst soll für $T = 0$ das Vorgehen zur Bestimmung dieser Erwartungswerte beschrieben werden.

A.1. Bestimmung von $\langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \rangle$

Mit dem in (48) definierten Vektor \vec{X} der Dimension $2N$ ergibt sich für den zu betrachtenden Erwartungswert der Ausdruck

$$\langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \rangle = \langle X_{N+i} X_j \rangle, \quad (72)$$

wobei die Indizes die jeweiligen Elemente des Vektors \vec{X} bezeichnen. Da die ersten N Elemente von \vec{X} die bosonischen Vernichter enthalten und die letzten N die bosonischen Erzeuger, ist die Indizierung derart gewählt, dass die auftretenden lateinischen Indizes, hier i und j , die Werte $1, \dots, N$ annehmen können, wohingegen griechische Indizes im Folgenden die Werte $1, \dots, 2N$ annehmen können.

Aus (51) ergibt sich mit den dort getroffenen Definitionen die Transformation der Operatoren X_{N+i} und X_j . Es ist

$$X_{N+i} = \sum_{\lambda} Q_{N+i,\lambda} Y_{\lambda} = \sum_l Q_{N+i,l} Y_l + \sum_m Q_{N+i,N+m} Y_{N+m}, \quad (73)$$

$$X_j = \sum_{\lambda'} Q_{j,\lambda'} Y_{\lambda'} = \sum_{l'} Q_{j,l'} Y_{l'} + \sum_{m'} Q_{j,N+m'} Y_{N+m'}. \quad (74)$$

Das Einsetzen in (72) ergibt für das Operatorenpaar $\hat{a}_i^+ \hat{a}_j$

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j &= X_{N+i} X_j \\ &= \left(\sum_l Q_{N+i,l} Y_l + \sum_m Q_{N+i,N+m} Y_{N+m} \right) \cdot \left(\sum_{l'} Q_{j,l'} Y_{l'} + \sum_{m'} Q_{j,N+m'} Y_{N+m'} \right) \\ &= \sum_{l,l'} Q_{N+i,l} Q_{j,l'} Y_l Y_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{N+i,l} Q_{j,N+m'} Y_l Y_{N+m'} \\ &\quad + \sum_{m,l'} Q_{N+i,N+m} Q_{j,l'} Y_{N+m} Y_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{N+i,N+m} Q_{j,N+m'} Y_{N+m} Y_{N+m'}. \end{aligned}$$

Ausgedrückt in den Operatoren \hat{A}^+ und \hat{A} ergibt sich weiterhin

$$\begin{aligned}
\hat{a}_i^+ \hat{a}_j &= \sum_{l,l'} Q_{N+i,l} Q_{j,l'} \hat{A}_l \hat{A}_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{N+i,l} Q_{j,N+m'} \hat{A}_l \hat{A}_{m'}^+ \\
&\quad + \sum_{m,l'} Q_{N+i,N+m} Q_{j,l'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{N+i,N+m} Q_{j,N+m'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{m'}^+ \\
&= \sum_{l,l'} Q_{N+i,l} Q_{j,l'} \hat{A}_l \hat{A}_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{N+i,l} Q_{j,N+m'} \left(\hat{A}_{m'}^+ \hat{A}_l + \delta_{m',l} \right) \\
&\quad + \sum_{m,l'} Q_{N+i,N+m} Q_{j,l'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{N+i,N+m} Q_{j,N+m'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{m'}^+.
\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Definition des Grundzustands des Systems (38) und der im Falle $T = 0$ für $i = 1, \dots, N$ geltenden Bedingung $\langle \hat{A}_i^+ \hat{A}_i \rangle = 0$ ergibt sich als Erwartungswert

$$\langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \rangle = \sum_l Q_{N+i,l} Q_{j,N+l}. \quad (75)$$

A.2. Bestimmung von $\langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \rangle$

Es gilt mit den oben getroffenen Konventionen und Erklärungen

$$\langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \rangle = \langle X_{N+i} X_{N+j} \rangle. \quad (76)$$

Der Ausdruck (73) liefert für das Operatorenpaar $\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+$:

$$\begin{aligned}
\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ &= X_{N+i} X_{N+j} \\
&= \left(\sum_l Q_{N+i,l} Y_l + \sum_m Q_{N+i,N+m} Y_{N+m} \right) \cdot \left(\sum_{l'} Q_{N+j,l'} Y_{l'} + \sum_{m'} Q_{N+j,N+m'} Y_{N+m'} \right) \\
&= \sum_{l,l'} Q_{N+i,l} Q_{N+j,l'} Y_l Y_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{N+i,l} Q_{N+j,N+m'} Y_l Y_{N+m'} \\
&\quad + \sum_{m,l'} Q_{N+i,N+m} Q_{N+j,l'} Y_{N+m} Y_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{N+i,N+m} Q_{N+j,N+m'} Y_{N+m} Y_{N+m'}.
\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned}
\hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ &= \sum_{l,l'} Q_{N+i,l} Q_{N+j,l'} \hat{A}_l \hat{A}_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{N+i,l} Q_{N+j,N+m'} \hat{A}_l \hat{A}_{m'}^+ \\
&\quad + \sum_{m,l'} Q_{N+i,N+m} Q_{N+j,l'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{N+i,N+m} Q_{N+j,N+m'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{m'}^+ \\
&= \sum_{l,l'} Q_{N+i,l} Q_{N+j,l'} \hat{A}_l \hat{A}_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{N+i,l} Q_{N+j,N+m'} \left(\hat{A}_{m'}^+ \hat{A}_l + \delta_{m',l} \right) \\
&\quad + \sum_{m,l'} Q_{N+i,N+m} Q_{N+j,l'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{N+i,N+m} Q_{N+j,N+m'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{m'}^+.
\end{aligned}$$

Für den Erwartungswert folgt dann

$$\langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \rangle = \sum_l Q_{N+i,l} Q_{N+j,N+l}. \quad (77)$$

A.3. Bestimmung von $\langle \hat{a}_i \hat{a}_j \rangle$

In diesem Falle ist

$$\langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \rangle = \langle X_i X_j \rangle. \quad (78)$$

Der Ausdruck (74) liefert hier für das Operatorenpaar $\hat{a}_i \hat{a}_j$:

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \hat{a}_j &= X_i X_j \\ &= \left(\sum_l Q_{i,l} Y_l + \sum_m Q_{i,N+m} Y_{N+m} \right) \cdot \left(\sum_{l'} Q_{j,l'} Y_{l'} + \sum_{m'} Q_{j,N+m'} Y_{N+m'} \right) \\ &= \sum_{l,l'} Q_{i,l} Q_{j,l'} Y_l Y_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{i,l} Q_{j,N+m'} Y_l Y_{N+m'} \\ &\quad + \sum_{m,l'} Q_{i,N+m} Q_{j,l'} Y_{N+m} Y_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{i,N+m} Q_{j,N+m'} Y_{N+m} Y_{N+m'}. \end{aligned}$$

Es ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{a}_i \hat{a}_j &= \sum_{l,l'} Q_{i,l} Q_{j,l'} \hat{A}_l \hat{A}_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{i,l} Q_{j,N+m'} \hat{A}_l \hat{A}_{m'}^+ \\ &\quad + \sum_{m,l'} Q_{i,N+m} Q_{j,l'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{i,N+m} Q_{j,N+m'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{m'}^+ \\ &= \sum_{l,l'} Q_{i,l} Q_{j,l'} \hat{A}_l \hat{A}_{l'} + \sum_{l,m'} Q_{i,l} Q_{j,N+m'} \left(\hat{A}_{m'}^+ \hat{A}_l + \delta_{m',l} \right) \\ &\quad + \sum_{m,l'} Q_{i,N+m} Q_{j,l'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{l'} + \sum_{m,m'} Q_{i,N+m} Q_{j,N+m'} \hat{A}_m^+ \hat{A}_{m'}^+. \end{aligned}$$

Für den Erwartungswert folgt

$$\langle \hat{a}_i \hat{a}_j \rangle = \sum_l Q_{i,l} Q_{j,N+l}. \quad (79)$$

A.4. Bestimmung der Erwartungswerte für $T \neq 0$

Die oben aufgeführten Berechnungen der Erwartungswerte bosonischer Operatorenpaare gelten für $T = 0$. Nun sind diese Berechnungen lediglich als Spezialfälle allgemeinerer Ausdrücke, nämlich derer für $T \neq 0$, anzusehen. Der Grund, warum zunächst der Fall $T = 0$ behandelt wurde, ist der, dass die Verallgemeinerung auf endliche Temperaturen leicht durchzuführen ist. Für $T = 0$ wurde stets für $i = 1, \dots, N$

$$\langle \hat{A}_{\omega_i}^+ \hat{A}_{\omega_i} \rangle = 0$$

angenommen. Im Grundzustand des Systems liegen definitionsgemäß keine Anregungen vor. Für $T \neq 0$ ist dies nicht der Fall. Aufgrund thermischer Anregung sind nun auch höher liegende Energieniveaus besetzt. Da es sich um eine bosonische Theorie handelt, lässt sich die Anzahl der Teilchen in höher liegenden Niveaus mittels der Bose-Einstein-Statistik angeben.

Verallgemeinert gilt für die mittlere Besetzungszahl in einem Einteilchenzustand $\omega(T)$

$$n_\omega(T) = \langle \hat{A}_\omega^+ \hat{A}_\omega \rangle (T) = \frac{1}{\exp \omega(T)/T - 1}. \quad (80)$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass auch die höher liegenden Energieniveaus besetzt sind, ergibt sich mit (80) und den Ausdrücken (75), (77), (79) abhängig von der Temperatur T für die Erwartungswerte

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j \rangle (T) &= \sum_l Q_{N+i,l} Q_{j,N+l} \\ &+ \sum_m n_{\omega_m}(T) (Q_{N+i,m} Q_{j,N+m} + Q_{N+i,N+m} Q_{j,m}), \end{aligned} \quad (81)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \rangle (T) &= \sum_l Q_{N+i,l} Q_{N+j,N+l} \\ &+ \sum_m n_{\omega_m}(T) (Q_{N+i,m} Q_{N+j,N+m} + Q_{N+i,N+m} Q_{N+j,m}), \end{aligned} \quad (82)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_i \hat{a}_j \rangle (T) &= \sum_l Q_{i,l} Q_{j,N+l} \\ &+ \sum_m n_{\omega_m}(T) (Q_{i,m} Q_{j,N+m} + Q_{i,N+m} Q_{j,m}). \end{aligned} \quad (83)$$

Zu beachten ist, dass auch die Transformationsmatrix Q von T abhängt, wenngleich indirekt über den Lagrange-Multiplier λ .

B. Numerische Diagonalisierung eines quadratischen, bosonischen Hamiltonoperators

Der Vollständigkeit halber soll an dieser Stelle in Kürze die theoretische Grundlage des numerischen Verfahrens vorgestellt werden, das zur Bestimmung der aus 3.2 bekannten Transformationsmatrix Q genutzt wurde (Colpa 1978). Dabei sind die Beweise der Hauptaussagen sowie mathematisch genauere Betrachtungen im Originalartikel nachzulesen. Hier soll in erster Linie die Umsetzung in einen Algorithmus zur Bestimmung der Transformationsmatrix illustriert werden.

Der betrachtete Hamiltonoperator habe die Form eines allgemeinen quadratischen Ausdruckes in bosonischen Erzeugern und Vernichtern.³⁶

Es sei hier in Anlehnung an (42)

$$\hat{H} = \sum_{i,j=1}^N \left\{ A_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j + A_{ij}^* \hat{a}_i \hat{a}_j^+ + B_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ + B_{ij}^* \hat{a}_i \hat{a}_j \right\}, \quad (84)$$

wobei die auftretenden Operatoren weiterhin die bosonische Vertauschungsrelation gemäß

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^+] = \hat{a}_i \hat{a}_j^+ - \hat{a}_j^+ \hat{a}_i = \delta_{ij}, \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j] = 0 \quad (85)$$

erfüllen und zu beachten ist, dass konsequenterweise keine Einschränkung auf Nächste-Nachbar-Wechselwirkung gemacht wird. Die Koeffizienten vor den Operatorenpaaren in (84) sind als Elemente der Matrizen A_{ij} und B_{ij} , sowie deren Komplex-Konjugierten geschrieben. Die Elemente der Matrizen können im Allgemeinen komplexe Zahlen sein. Wie in 3.1 beschrieben, werden die bosonischen Operatoren in Vektoren zusammengefasst, so dass sich die Schreibweise

$$\hat{H} = \vec{X}^\dagger H \vec{X} \quad (86)$$

ergibt, wobei H die Form (50) besitzt.

Als Anmerkung ist zu sagen, dass Colpa neben einem allgemeinen Konzept, das im Wesentlichen hier Anwendung findet, auch ein vereinfachtes Konzept anbietet. Die Entscheidung darüber, welches Konzept zur Diagonalisierung verwendet wird, liegt in der Fragestellung, in welcher Form die auftretenden Operatoren zusammengefasst werden können. In dem vorliegenden Fall des allgemeinen Hamiltonoperators sind die in den Vektoren \vec{X} aus (86) zusammengefassten Erzeuger und Vernichter zueinander hermitesch konjugiert. Ebenso existieren Systeme, in denen die in \vec{X} zusammengefassten Operatoren nicht paarweise zueinander hermitesch konjugiert sind. Colpa spricht dann nicht von einem allgemeinen Hamiltonoperator, sondern von einem Hamiltonoperator vom Bogoliubov-Typ. Solange man innerhalb der Berechnungen den Ortsraum nicht verlässt, lässt sich jedoch festhalten, dass stets das Konzept zur Diagonalisierung des allgemeinen Hamiltonoperators anzuwenden ist.

Mit einer Transformation Q , die (61), also

$$Q^{-1} g H Q = g \Lambda,$$

³⁶Eventuelle Unterschiede zu den zuvor auftretenden Hamiltonoperatoren sind rein formeller Natur und der Einfachheit halber derart gewählt.

erfüllt und H gemäß (53) diagonalisiert, werden neue Operatoren durch

$$\vec{X} = Q\vec{Y}$$

definiert. Der Hamiltonoperator geht dann in

$$\hat{H} = \vec{X}^\dagger H \vec{X} = \vec{Y}^\dagger \Lambda \vec{Y} \quad (87)$$

über, wobei Λ die Diagonalmatrix der Form

$$\Lambda = Q^\dagger H Q = \frac{1}{2} \Omega = \frac{1}{2} \text{diag}(\omega_1, \dots, \omega_N, \omega_1, \dots, \omega_N) \quad (88)$$

darstellt. Die Matrix Ω ist dabei die Diagonalmatrix der Anregungsenergien ω_i des Systems. Sie ergibt sich mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ gegenüber der Matrix Λ aufgrund der gewünschten Darstellung des transformierten Hamiltonians $\sum_i \omega_i \left(\hat{A}_{\omega_i}^\dagger \hat{A}_{\omega_i} + \frac{1}{2} \right)$ und der Form des Hamiltonoperators (84).

Wann kann nun aber die Matrix H durch eine Matrix Q mit den geforderten Eigenschaften diagonalisiert werden?

Colpa gibt darauf eine klare Antwort: Eine hermitesche Matrix der Form H kann genau dann unter Beibehaltung der für die Transformation geforderten Eigenschaften der Matrix Q in der Form (53) diagonalisiert werden, wenn die Matrix H positiv-definit ist, d.h. sämtliche Eigenwerte größer als 0 sind.

Der von Colpa gelieferte Beweis der oben aufgeführten Aussage gibt gleichzeitig den Algorithmus vor, durch den die Transformationsmatrix Q bestimmt werden kann.

Algorithmus

1. Zunächst gilt es die positiv-definite, hermitesche, $2N \times 2N$ Matrix H zu zerlegen. H werde in der Form

$$H = K^\dagger K \quad (89)$$

zerlegt, wobei K im Allgemeinen eine komplexe $2N \times 2N$ Matrix darstellt. Eine solche Zerlegung kann innerhalb eines Computer-Programmes leicht durch eine Cholesky-Dekomposition erreicht werden. Eine Cholesky-Dekomposition zerlegt die Matrix H in oben genannter Form in das Matrixprodukt einer nicht singulären, komplexen, oberen Dreiecksmatrix K und der dazu hermitesch-konjugierten Matrix K^\dagger .³⁷ Gleichzeitig kann das Gelingen der Cholesky-Dekomposition als Überprüfung der positiv-Definitheit von H angesehen werden.

2. Daraufhin wird die Matrix KgK^\dagger mittels einer unitären Matrix U diagonalisiert, d.h.

$$U^\dagger \left(KgK^\dagger \right) U = g\Lambda, \quad (90)$$

wobei g die bekannte Metrik zur Erhaltung der bosonischen Vertauschungsrelation und Λ die bekannte Diagonalmatrix aus (88) darstellt.

3. Die Matrix U ist dabei die Matrix bestehend aus den orthonormierten Eigenvek-

³⁷Dasselbe Vorgehen ist natürlich auch möglich, wenn es sich um reelle Matrizen handelt.

toren der Matrix KgK^\dagger als Spaltenvektoren. Die Spaltenvektoren werden derart angeordnet, dass die ersten N Elemente der durch U diagonalisierten Matrix positiv und die weiteren N Elemente auf der Diagonalen negativ sind.

4. Nun lässt sich die Matrix Q' bestimmen, aus der schließlich die gesuchte Transformationsmatrix hervorgeht.

Es ist

$$Q' = K^{-1}U\Lambda^{1/2}, \quad (91)$$

wobei sich $\Lambda^{1/2}$ durch Wurzelziehen entlang der Diagonalen der Matrix ergibt.

5. Die sich ergebende Matrix Q' hat noch nicht vollständig die gewünschte Form. Da im vorliegenden Fall ein allgemeiner Hamiltonoperator betrachtet wird, müssen die zweiten N Spalten von Q zusätzlich bestimmt werden.³⁸ Im Allgemeinen hat Q' die Form

$$Q' = \begin{pmatrix} U & W \\ V & X \end{pmatrix}.$$

Die gewünschte Form der Transformationsmatrix ist nach (52)

$$Q = \begin{pmatrix} U & V^* \\ V & U^* \end{pmatrix}.$$

Q ergibt sich dann aus Q' durch schlichtes Ersetzen der Teilmatrizen W und X in Q' gemäß der oben angeführten Form von Q .

Mit Hilfe des vorgestellten Algorithmus ist es im Falle einer positiv-definiten Matrix H möglich, eine numerische Bogoliubov-Transformation durchzuführen. Weiterhin ist es sogar möglich, eine positiv-semidefinite Matrix H zuzulassen, solange man die auftretenden Divergenzen ignorieren kann ohne die physikalischen Eigenschaften des Systems zu verändern.³⁹

³⁸Würde es sich um die Betrachtung eines Hamiltonoperators vom Bogoliubov-Typ handeln, wäre die Matrix Q' bereits die gesuchte Transformationsmatrix.

³⁹z.B. im Falle der konventionellen Spinwellentheorie für Systeme unendlich vieler Spins

Literatur

Anderson 1952

ANDERSON, P.W.: An Approximate Quantum State of the Antiferromagnet Ground State. In: *Phys. Rev.* 86 (1952), Nr. 5, S. 694–701

Bethe 1931

BETHE, H.: Zur Theorie der Metalle. In: *Z. Phys.* 71 (1931), S. 205

Blaizot u. Ripka 1986

BLAIZOT, J.-P. ; RIPKA, G.: *Quantum theory of finite systems*. Cambridge, Mass. : MIT Press, 1986

Blake u. a. 1997

BLAKE, A. J. ; GOULD, R. O. ; GRANT, C. M. ; MILNE, P. E. Y. ; PARSONS, S. ; WINPENNY, R. E. P.: Reactions of copper pyridonate complexes with hydrated lanthanoid nitrates. In: *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* (1997), S. 485–495

Bärwinkel u. a. 2000a

BÄRWINKEL, K. ; SCHMIDT, H.-J. ; SCHNACK, J.: Ground state properties of anti-ferromagnetic Heisenberg spin rings. In: *J. Magn. Magn. Mat.* 220 (2000), S. 227

Bärwinkel u. a. 2000b

BÄRWINKEL, K. ; SCHMIDT, H.-J. ; SCHNACK, J.: Structure and relevant dimension of the Heisenberg model and applications to spin rings. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 212 (2000), S. 240

Cepas u. Ziman 2005

CEPAS, O. ; ZIMAN, T.: Modified Spin-wave Theory for Nanomagnets: Application to the Keplerate Molecule Mo_7Fe_{30} . In: *Prog. Theo. Phys. Suppl.* (2005), Nr. 159, S. 280–291

Colpa 1978

COLPA, J. H. P.: Diagonalization of the quadratic boson hamiltonian. In: *Physica A* 93 (1978), S. 327–353

Del Maestro u. Gingras 2004

DEL MAESTRO, A. G. ; GINGRAS, M. J. P.: Quantum spin fluctuations in the dipolar Heisenberg-like rare earth pyrocloros. In: *J. Phys.: Cond. Mat.* 16 (2004), S. 3339–3353

Gatteschi 1994

GATTESCHI, D.: Molecular Magnetism: a Basis for New Materials. In: *Adv. Mater.* 6 (1994), S. 635

Gatteschi u. a. 1994

GATTESCHI, D. ; CANESCHI, A. ; PARDI, L. ; SESSOLI, R.: Large clusters of metal ions: The transition from molecular to bulk magnets. In: *Science* 265 (1994), S. 1054

Haldane 1983a

HALDANE, F. D. M.: Continuum dynamics of the 1-D Heisenberg Anti-Ferromagnet - identification with the O(3) non-linear sigma-model. In: *Phys. Lett. A* 93 (1983), S. 464–468

Haldane 1983b

HALDANE, F. D. M.: Nonlinear Field Theory of Large-Spin Heisenberg Antiferromagnets: Semiclassically Quantized Solitons of the One-Dimensional Easy-Axis Néel State. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Nr. 15, S. 1153–1156

Hirsch u. Tang 1989

HIRSCH, J. E. ; TANG, S.: Spin-wave theory of the quantum antiferromagnet with unbroken sublattice symmetry. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), Nr. 7, S. 4769–4772

Holstein u. Primakoff 1940

HOLSTEIN, T. ; PRIMAKOFF, H.: Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet. In: *Phys. Rev.* 58 (1940), S. 1098–1113

Hulthén 1938

HULTHÉN, L.: Über das Austauschproblem eines Kristalles. In: *Arkiv Mat. Astron. Fysik A* 26 (1938), Nr. 11

Ivanov u. Sen 2004

IVANOV, N. B. ; SEN, D.: Spin Wave Analysis of Heisenberg Magnets in Restricted Geometries. In: *Lecture Notes in Physics* Bd. 645, 2004, S. 195–226

Kouzoudis 1997

KOUZOUDIS, D.: Heisenberg $s = 1/2$ ring consisting of a prime number of atoms. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 173 (1997), S. 259

Kouzoudis 1998

KOUZOUDIS, D.: Exact analytical partition function and energy levels for a Heisenberg ring of $N = 6$ spin $1/2$ sites. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 189 (1998), S. 366

Kubo 1952

KUBO, R.: The Spin-Wave Theory of Antiferromagnets. In: *Phys. Rev.* 87 (1952), Nr. 4, S. 568–580

Leuenberger u. Loss 2001

LEUENBERGER, M. N. ; LOSS, D.: Quantum computing in molecular magnets. In: *Nature* 410 (2001), S. 789–793

Manousakis 1991

MANOUSAKIS, E.: The spin- $\frac{1}{2}$ Heisenberg antiferromagnet on a square lattice and its application to the cuprous oxides. In: *Rev. Mod. Phys.* 63 (1991), Nr. 1

Müller u. a. 1999

MÜLLER, A. ; SARKAR, S. ; SHAH, N. ; BÖGGE, H. ; SCHMIDTMANN, M. ; SARKAR, Sh. ; KÖGERLER, P. ; HAUPTFLEISCH, B. ; TRAUTWEIN, A. X. ; SCHÜNEMANN, V.:

Archimedean synthesis and magic numbers: "Sizing" giant molybdenum-oxide-based molecular spheres of the Keplerate type. In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999), S. 3238

Oguchi 1960

OGUCHI, T.: Theory of Spin-Wave Interactions in Ferro- and Antiferromagnets. In: *Phys. Rev.* 117 (1960), Nr. 1, S. 117–122

Press u. a. 1992

Kapitel 5. In: PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. T.: *Numerical recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing.* Bd. 1. 2. Ausgabe. Press Syndicate of the University of Cambridge, 1992, S. 180–184

Schnack 2000

SCHNACK, J.: Properties of the first excited state of non-bipartite Heisenberg spin rings. In: *Phys. Rev. B* 62 (2000), S. 14855–14859

Schnack 2005

SCHNACK, J.: Quantum Theory of Molecular Magnetism. In: BLÜGEL, S. (Hrsg.) ; BRÜCKEL, T. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, C. M. (Hrsg.): *Magnetism goes Nano.* Jülich, 2005 (Lecture Manuscripts of the 36th Spring School of the Institute of Solid State Research)

Schnack u. Luban 2001

SCHNACK, J. ; LUBAN, M.: Rotational modes in molecular magnets with antiferromagnetic Heisenberg exchange. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 014418

Schnack u. a. 2001

SCHNACK, J. ; LUBAN, M. ; MODLER, R.: Quantum rotational band model for the Heisenberg molecular magnet $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$. In: *Europhys. Lett.* 56 (2001), S. 863

Schollwöck u. a. 1996

SCHOLLWÖCK, U. ; GOLINELLI, O. ; JOLICŒUR, T.: S=2 antiferromagnetic quantum spin chain. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 4038

Sessoli u. a. 1993

SESSOLI, R. ; GATTESCHI, D. ; CANESCHI, A. ; NOVAK, M. A.: Magnetic bistability in a metal-ion cluster. In: *Nature* 365 (1993), S. 141–143

Taft u. a. 1994

TAFT, K. L. ; DELFS, C. D. ; PAPAETHYMIU, G. C. ; FONER, S. ; GATTESCHI, D. ; LIPPARD, S. J.: $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$, a molecular ferric wheel. In: *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), S. 823

Takahashi 1986

TAKAHASHI, M.: Quantum Heisenberg Ferromagnets in One and Two Dimensions at low Temperature. In: *Prog. Theo. Phys. Suppl.* (1986), Nr. 87, S. 233–246

Takahashi 1989

TAKAHASHI, M.: Modified spin-wave theory of a square-lattice antiferromagnet. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), Nr. 4, S. 2494–2501

Waldmann 2001

WALDMANN, O.: Spin dynamics of finite antiferromagnetic Heisenberg spin rings. In: *Phys. Rev. B* 65 (2001), S. 024424

Walker 1963

WALKER, L. R.: Spin Waves and Other Magnetic Modes. In: RADO, G. (Hrsg.) ; SUHL, H. (Hrsg.): *Magnetism* Bd. 1. 1963, S. 299–381

White u. a. 1965

WHITE, R. M. ; SPARKS, M. ; ORTENBURGER, I.: Diagonalization of the Antiferromagnetic Magnon-Phonon Interaction. In: *Phys. Rev.* 139 (1965), Nr. 2A, S. 450–454

Danksagung

Ich bedanke mich bei apl. Prof. Dr. Jürgen Schnack für die gute Betreuung während der Entstehung dieser Diplomarbeit. Seinem Engagement sind Verbindungen zu verdanken, die mich dem Thema näher gebracht und mir beim Verfassen dieser Arbeit enorm geholfen haben.

Ich danke apl. Prof. Dr. H.-J. Schmidt, der sich bereit erklärt hat, meine Arbeit als Zweitgutachter zu lesen.

Weiterhin danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe "Makroskopische Systeme und Quantentheorie" der Universität Osnabrück.

Mein Dank gilt dem Programm "Highly Frustrated Magnetism (HFM)" der "European Science Foundation", die meinen Aufenthalt am "Institut Laue Langevin" in Grenoble, Frankreich, ermöglicht hat. Dort gilt mein Dank Prof. Dr. T. Ziman und Dr. O. Cepas, die mich in hilfreichen Diskussionen weitergebracht haben.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Olivier Cepas, der mir weit über den Aufenthalt in Frankreich hinweg mit vielen Anregungen, Tipps und Hilfen jederzeit zur Seite stand.

Abschließend danke ich meiner Frau Kathrin für ihre seelische Unterstützung während der Schreibphase dieser Arbeit und das abschließende Korrektur lesen.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den aufgeführten Hilfsmitteln verfasst habe.

Osnabrück, im Juli 2006

- Roman Schnalle -